

THESE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE NANTES

pour obtenir le titre de

DOCTEUR - INGENIEUR

Yves DELESTRE

EXTRACTION DE L'ACIDE MALIQUE DU JUS DE POMME PAR RESINES ECHANGEUSES D'IONS

Soutenue le **9** Octobre 1969
devant la Commission d'Examen :

M. DUNOYER Président

M. GRAFF
M. GOUIN } Examineurs

THESE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE NANTES

pour obtenir le titre de

DOCTEUR - INGENIEUR

Yves DELESTRE

EXTRACTION DE L'ACIDE MALIQUE DU JUS DE POMME PAR RESINES ECHANGEUSES D'IONS

Soutenue le **9** Octobre 1969
devant la Commission d'Examen :

M. DUNOYER	Président
M. GRAFF	} Examineurs
M. GOUIN	

THESE

PAR
M. L. J. DE VRIES
DE L'UNIVERSITE DE LEIDE
LE 15 OCTOBRE 1917
DOCTEUR EN SCIENCES

170-252125



EXTRACTION DE L'ACIDE MALIQUE
DANS LE VIN
PAR RESINES ECHANGEUSES D'IONS

Publiee le 15 Octobre 1917
Imprimeur: J. J. J. J. J.

M. L. J. DE VRIES
M. GRAY
M. COHN

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique I de la Faculté des Sciences de NANTES, sous la direction de Monsieur le Professeur GRAFF à qui j'exprime toute ma gratitude.

Je remercie Monsieur le Professeur DUNOYER et Monsieur le Professeur GOUIN qui ont bien voulu accepter d'examiner ce travail.

Je remercie également la Société des Industries Agricoles de l'Ouest qui nous a fourni les jus de pomme ainsi que la Société Diaprosim qui nous a fourni aimablement les résines échangeuses d'ions et de précieux renseignements à leur sujet.

TABLE DES MATIERES

=====

- <u>INTRODUCTION</u>	p. 1
- <u>PREMIERE PARTIE</u> : Choix de la résine et des conditions d'échange.....	p. 5
I - Capacité des résines.....	p. 6
II - Courbes de neutralisation par l'acide malique et l'ammoniaque.....	p. 7
III - Comportement dynamique des résines.....	p. 13
. Fixation d'acide malique.....	p. 14
. Elution par l'ammoniaque.....	p. 19
. Elution par l'ammoniaque 0,1 N.....	p. 23
. Elution par l'ammoniaque 0,75 N.....	p. 32
. Elution par l'ammoniaque 1,75 N.....	p. 37
IV - Conclusion.....	p. 42
- <u>DEUXIEME PARTIE</u> : Etude en colonne.....	p. 43
I - Influence d'une colonne échangeuse de cations sur la fixation de l'acide malique.....	p. 44
II - Elution en colonne par l'ammoniaque 0,1 N.....	p. 54
III - Elution en colonne par l'ammoniaque 0,75 N.....	p. 64
IV - Elution en colonne par l'ammoniaque 1,75 N.....	p. 70
V - Conclusion.....	p. 76

.../...

- <u>TROISIEME PARTIE</u> : Récupération de l'acide l-malique.....	p. 82
I - Préparation du malate neutre de calcium.....	p. 82
II - Libération de l'acide l-malique de son sel de calcium.	p. 89
- <u>CONCLUSIONS GENERALES</u>	p. 94
- <u>BIBLIOGRAPHIE</u>	p. 96



I N T R O D U C T I O N

L'acide malique (acide hydroxy butane dioïque) offre de nombreuses possibilités d'utilisation dans des domaines aussi divers que les insecticides, les herbicides, l'industrie pharmaceutique, l'industrie alimentaire, les lubrifiants, les antirouilles, les huiles de coupe, les résines et vernis, les plastifiants et caoutchoucs synthétiques.

Il pourrait en outre être une matière importante en synthèse organique. Mais jusqu'à ces derniers temps, son prix de revient élevé freinait le développement de ses applications. Depuis 1965, la mise en oeuvre de nouveaux procédés de fabrication par synthèse chimique ont permis d'abaisser sensiblement ce prix de revient (1) (2) (3). L'un de ces procédés serait basé sur l'hydratation de l'acide maléique produit par l'oxydation catalytique du benzène.

L'acide maléique ou l'acide fumarique peuvent être hydratés en acide malique à température et pression élevées en présence de soude, ou d'acide sulfurique ou de divers catalyseurs métalliques.

.../...

L'acide malique renferme un carbone asymétrique et c'est bien entendu l'acide racémique qui est obtenu par synthèse. L'acide malique naturel, qui est la forme levogyre, peut être préparé par synthèse biologique basée sur l'utilisation de l'enzyme fumarase qui catalyse l'hydratation de l'acide fumarique (4). Mais ce procédé ne peut être appelé à un développement industriel. Or l'acide malique levogyre est extrêmement répandu dans le monde végétal et plus particulièrement dans les fruits.

Les fruits les plus riches en acide malique sont les pommes, dont l'acidité est due pour près de 97 % à la présence d'acide l-malique. Le jus de pomme frais peut contenir de 3 à 13 g/l d'acide l-malique dont la majeure partie se trouve à l'état libre (5).

Dès son origine, l'industrie des jus de fruit a été amenée à éliminer dans certains cas cette acidité afin d'éviter d'obtenir des concentrés exagérément acides. Et depuis quelque temps des procédés commerciaux faisant appel à l'usage de résines échangeuses d'ions sont utilisés à cette fin (6 - 7 - 15 - 16 - 17). En particulier Buck et Mottern ont ainsi éliminé l'acide malique du jus de pomme dans la fabrication de sirops (6) et plus tard ont envisagé la production d'acide malique comme sous produit (7) de cette fabrication, mais ils se sont heurtés à de grosses difficultés pour libérer l'acide malique.

.../...

Cependant, la récupération de l'acide l-malique du jus de pomme par les résines échangeuses d'ions, en laissant les autres constituants intacts, permet, après avoir ramené le pH à une valeur convenable de soumettre le jus à la fermentation alcoolique et par distillation d'obtenir de l'alcool. L'acide l-malique devient alors un sous produit de la fabrication de l'alcool et son prix de revient en est considérablement abaissé.

Si l'acide malique du jus de pomme se trouve en majeure partie à l'état libre, il a été prouvé qu'une résine échangeuse d'anions retient 7,6 fois moins d'acide lorsqu'il se trouve en solution sous forme de malate de sodium plutôt que sous forme libre (8). Le passage préalable du jus sur résine échangeuse de cations doit donc être envisagé si la quantité d'acide malique ainsi récupéré amène la rentabilité d'une telle opération.

D'autre part des études antérieures ont mis en évidence le fait que les pectines semblent modifier dans un sens défavorable l'activité de la résine échangeuse d'anions (rétention plus élevée des tanins et plus faible de l'acide malique). Le jus de pomme ne doit donc être utilisé qu'après avoir été déféqué et filtré soigneusement (9). La résine échangeuse d'anions sera choisie après en avoir étudié le comportement vis à vis de l'acide malique lors de sa fixation et lors de son élution.

Un essai d'élution par un acide fort tel que l'acide sulfurique a conduit à un échec en raison de la présence dans l'effluent d'impuretés retenues par la résine avec l'acide malique et surtout d'acide sulfurique que l'on ne peut éviter de trouver dans l'effluent si l'on veut arriver à un taux d'élution convenable.

L'élution de l'acide malique sous forme de malate de sodium par le carbonate de sodium ou la soude pose encore un sérieux problème de purification en raison de la solubilité de ce sel dans l'eau. Le malate acide d'ammonium, dont il est relativement facile d'obtenir la cristallisation, permet d'envisager une purification plus aisée. Nous avons en conséquence choisi l'ammoniaque pour éluer l'acide malique.



1ERE PARTIE

CHOIX DE LA RESINE ET DES CONDITIONS D'ECHANGE

=====

Pour obtenir le meilleur rendement dans cette extraction sur résine, nous avons été amenés à faire une étude systématique du comportement de différentes résines lors de la fixation de l'acide malique et de l'élution par l'ammoniaque.

Le dosage de l'acide malique dans le jus de pomme étant long et délicat, nous avons étudié le comportement de différentes résines vis à vis de solutions d'acide malique synthétique, le dosage pouvant alors être effectué simplement par acidimétrie et relié directement au pH ou à la conductivité des effluents.

Les résines échangeuses d'anions nous ont été aimablement fournies par la Société Diaprosim que nous tenons à remercier.

Les résines AW₂, AWB₃ et DA 30B sont moyennement basiques, à groupement fonctionnel amine tertiaire et à squelette polyalkylaminé. Elles se présentent sous forme de grains pour la résine AW₂, et sous forme de billes pour les résines AWB₃ et DA 30 B.

.../...

La résine AR 10 est fortement basique, à groupement fonctionnel chlorure d'ammonium quaternaire et squelette polystyrénique poreux, se présentant sous forme de billes.

Le fabricant recommande la résine AWB₃ pour le traitement des jus sucrés chez lesquels elle retient les acides et certains colorants tout en laissant intacte la teneur en sucre.

I - Capacité des résines

Pour cette étude nous prenons un échantillon de résine humide correspondant à 500 mg de résine sèche ; après l'avoir mis en eau, nous lui faisons subir plusieurs cycles avec de l'acide malique 0,1 N correspondant à la concentration moyenne du jus de pomme et de l'ammoniaque 0,1 N.

Après une dernière régénération par l'ammoniaque et rinçage à l'eau distillée, nous laissons la résine en contact avec 50 cm³ d'acide malique 0,1 N pendant 24 heures avec agitation. Nous prélevons alors 25 cm³ de la solution surnageante et dosons l'acide malique restant par la soude.

Nous calculons ainsi la capacité totale en acide malique de l'échantillon de résine. Nous en déduisons le nombre de milli-équivalents d'acide fixés par gramme de résine sèche.

.../...

La résine AWB₃ fixe 7,4 meq./g de résine sèche.

La résine AW₂ fixe 5,7 meq./g de résine sèche.

La résine DA 30 B fixe 4,9 meq./g de résine sèche.

La résine AR 10 fixe 1,8 meq./g de résine sèche.

La résine AR 10 peut être dès maintenant éliminée en raison de sa trop faible capacité en acide malique.

II - Courbes de neutralisation de la résine par l'acide malique et l'ammoniaque pour différentes vitesses d'addition

Alors que l'acide malique est retenu sur la résine par une seule valence, il est élué sous forme de malate neutre, nécessitant 2 molécules d'ammoniaque par molécule d'acide.

Partant d'échantillons de résine saturée au moyen d'une quantité connue en excès d'acide malique en solution, nous pouvons calculer, puisque nous en connaissons la capacité, la quantité d'ammoniaque à ajouter pour neutraliser l'acide malique en excès d'une part et la résine d'autre part. Nous utilisons, pour ce faire, de l'ammoniaque normale afin d'éviter une trop grande dilution de la solution qui fausserait notablement la courbe de neutralisation potentiométrique. La quantité nécessaire pour neutraliser l'acide en excès dans la solution surnageante est d'abord ajoutée, puis l'ammoniaque est versée par fractions de 0,25 cm³ soit toutes les

.../...

5 mn soit toutes les 15 mn, en agitant entre chaque addition et en prenant le pH de la solution avant chaque addition.

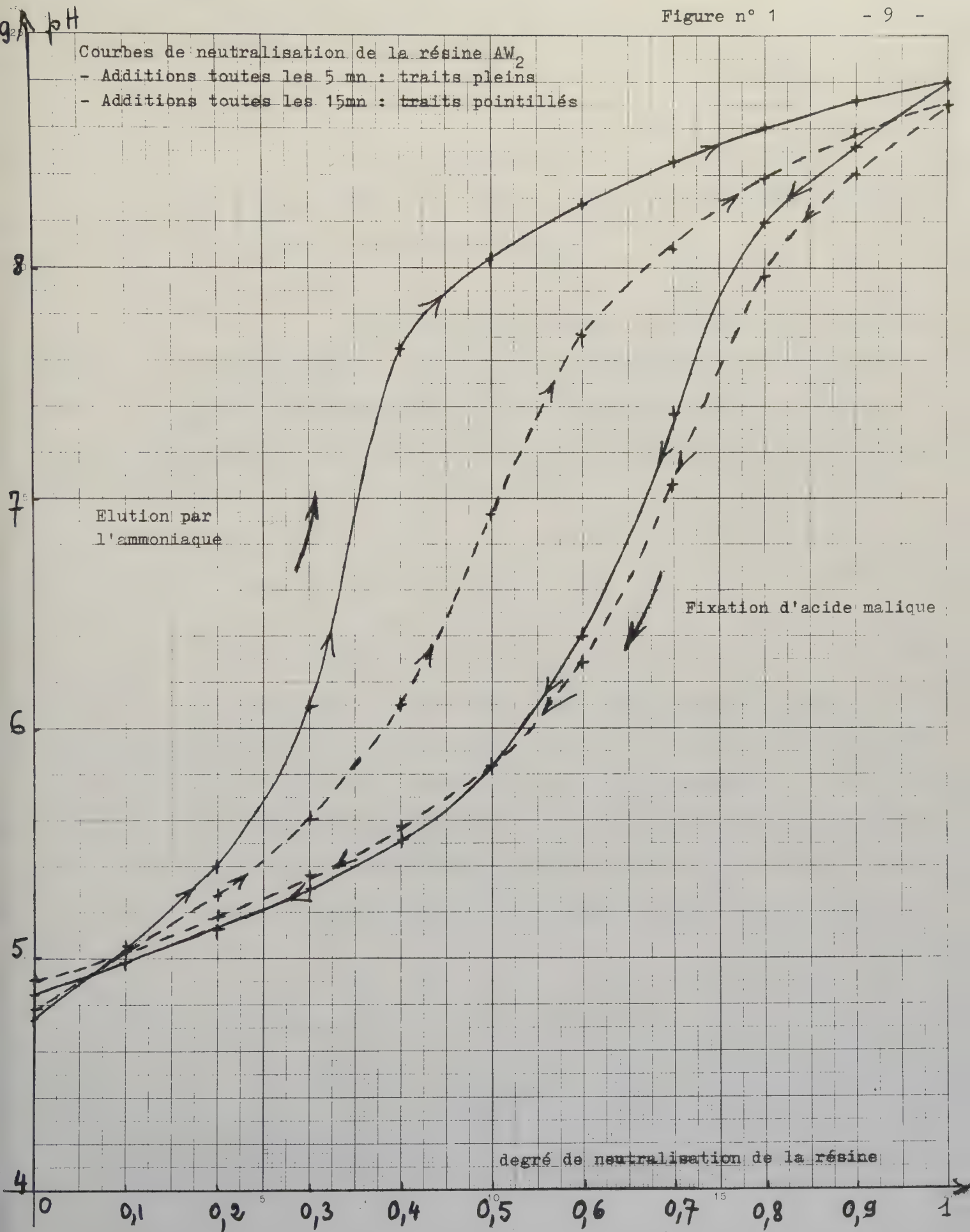
Après régénération de la résine, nous opérons de même pour la saturer de nouveau par l'acide malique, en versant dans l'ampoule contenant la résine neutralisée des fractions de $0,25 \text{ cm}^3$ d'acide malique normal soit toutes les 5 mn, soit toutes les 15 mn, en agitant entre chaque addition et en prenant le pH avant chaque addition.

Pour plus de clarté, les courbes d'élution et de fixation sont placées sur un même graphique portant en ordonnée le pH de la solution et en abscisse le taux de neutralisation de la résine, en prenant pour point 0 le moment où la résine est complètement saturée par l'acide malique, et pour point 1 le moment où la résine est complètement régénérée sous forme OH^- .

Nous avons ainsi obtenu pour la résine AW_2 les cycles de neutralisation portés sur le graphique de la figure n° 1.

Nous avons porté en traits pleins le cycle correspondant à des additions toutes les 5 mn et en traits pointillés le cycle correspondant à des additions toutes les 15 mn. Les 2 courbes supérieures correspondent à l'élution par l'ammoniaque ; les 2 courbes inférieures correspondent à la fixation d'acide malique.

.../...

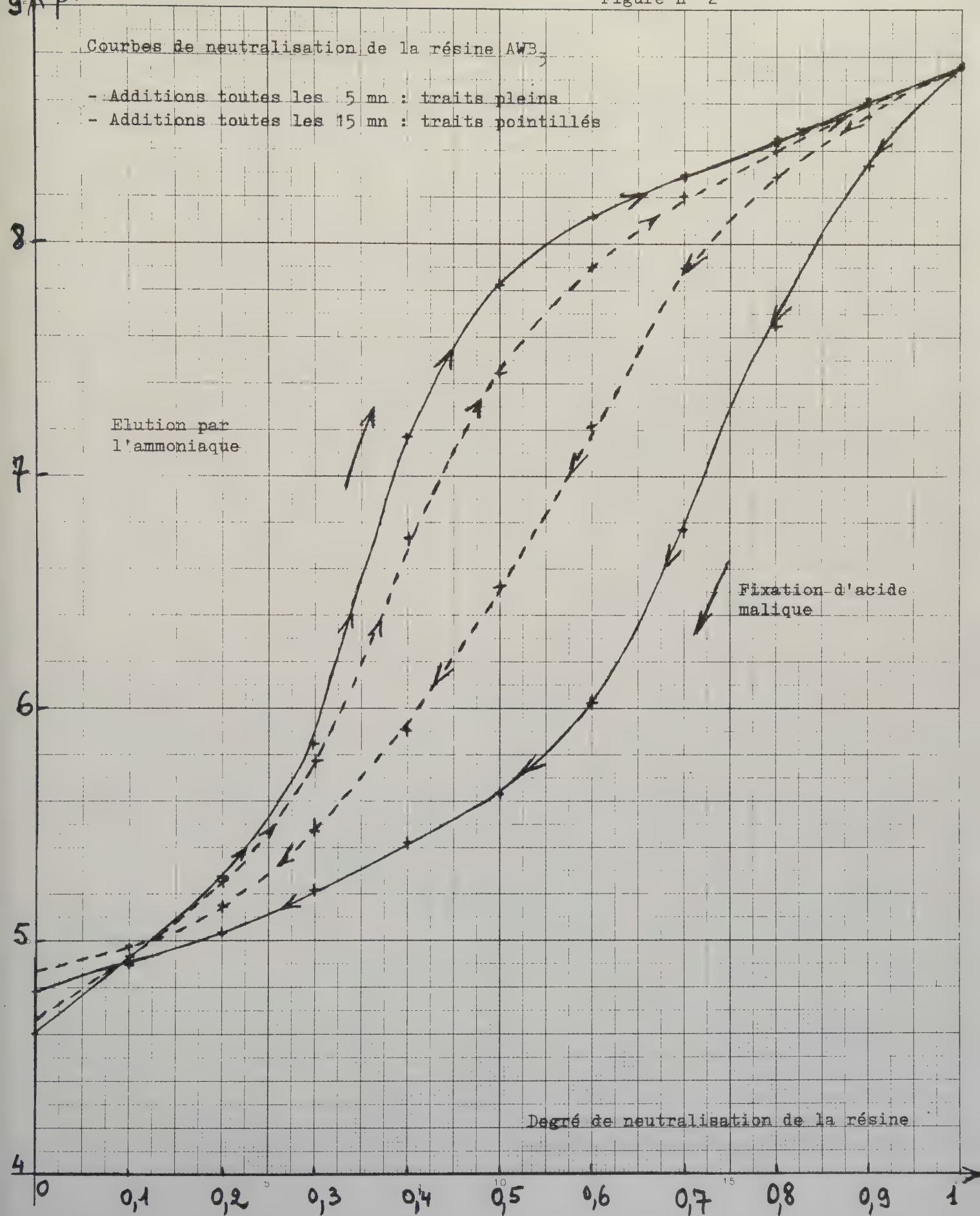


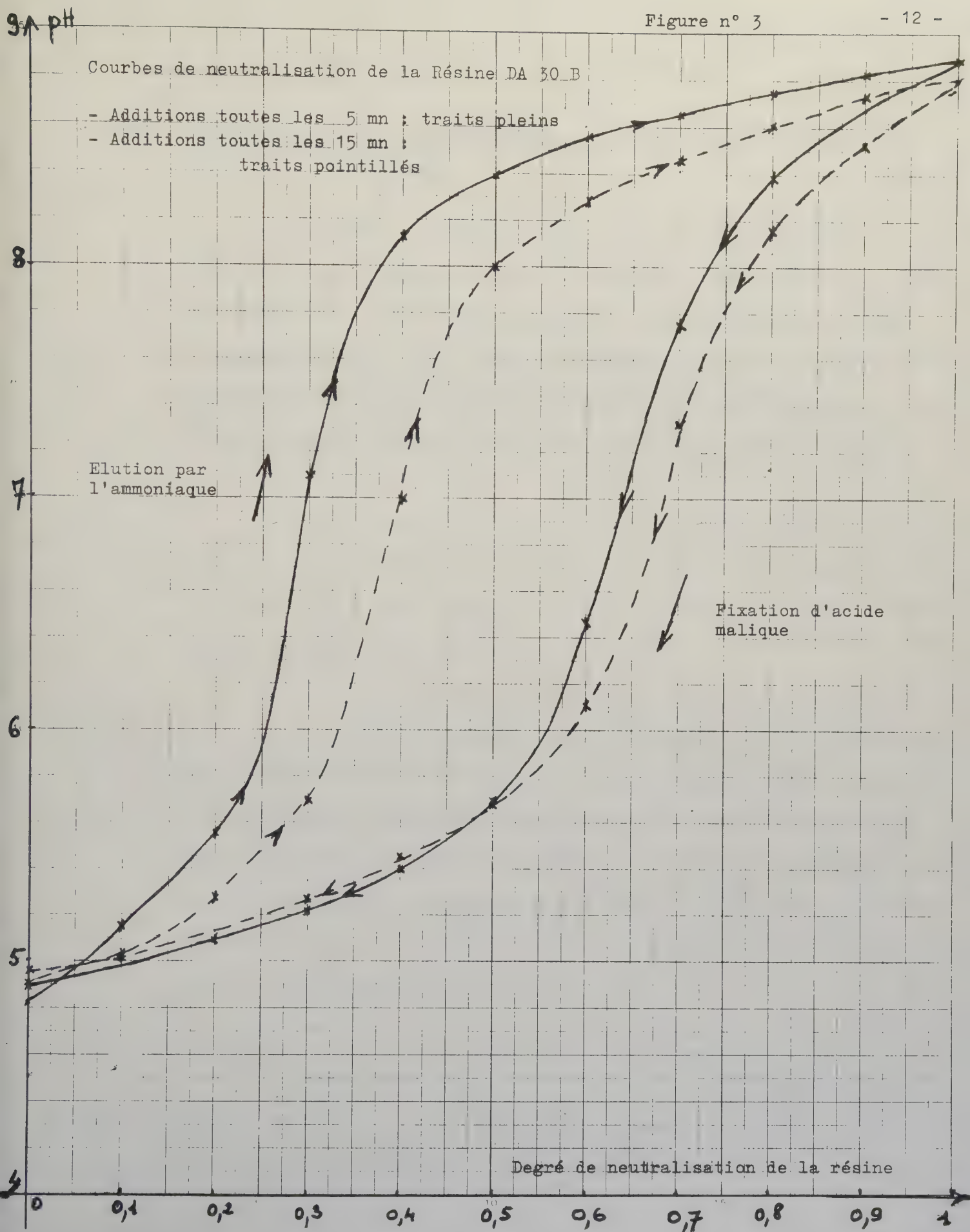
Le cycle correspondant à des additions toutes les 15 mn est naturellement plus étroit, le cycle idéal d'équilibre réversible se réduisant à une simple courbe.

Le graphique de la figure n° 2 correspond à la résine AWB_3 en utilisant les mêmes conventions. Remarquons en particulier que le cycle correspondant à des additions toutes les 15 mn est plus étroit que celui de la résine AW_2 . La résine AWB_3 présente donc moins d'inertie que la résine AW_2 .

La même étude a été faite avec la résine DA 30 B (figure n° 3), mais l'applatissage des cycles de neutralisation est beaucoup moins notable et par conséquent l'inertie de la résine est encore plus grande. Cette étude permet de comparer les réactions des résines placées dans des conditions identiques ; mais elle est trop éloignée des conditions réelles d'utilisation de la résine en colonne pour pouvoir tirer des conclusions plus précises. En particulier, le chevauchement des cycles ainsi que le recoupement des courbes nous semblent être dûs essentiellement à l'inertie de la résine.

.../...





III - Comportement dynamique des résines vis à vis de solutions d'acide malique et d'ammoniaque

Dans la pratique, pour utiliser rationnellement la colonne, il nous faudra arrêter le passage d'acide malique ou plus exactement, puisque l'opération se fera en continu, faire passer l'effluent sur une autre colonne lorsque le bas de la première colonne arrivera à saturation de façon à avoir fixé le maximum d'acide malique dans la colonne sans en avoir laissé passé trop dans l'effluent.

De même, lors de l'élution, il faudra transférer la solution de malate d'ammonium et d'ammoniaque sur une autre colonne au moment voulu pour utiliser le minimum d'ammoniaque tout en régénérant au maximum la colonne.

L'état de saturation de la résine aux différents niveaux de la colonne ne peut être connu si l'on opère en continu, il est donc nécessaire de découper la colonne en tranches successives et pour ce faire, nous utilisons n ampoules, chacune contenant une quantité de résine correspondant à 500 mg de résine sèche. Ces ampoules sont conçues de façon à séparer instantanément la solution de la résine par filtration (10).

.../...

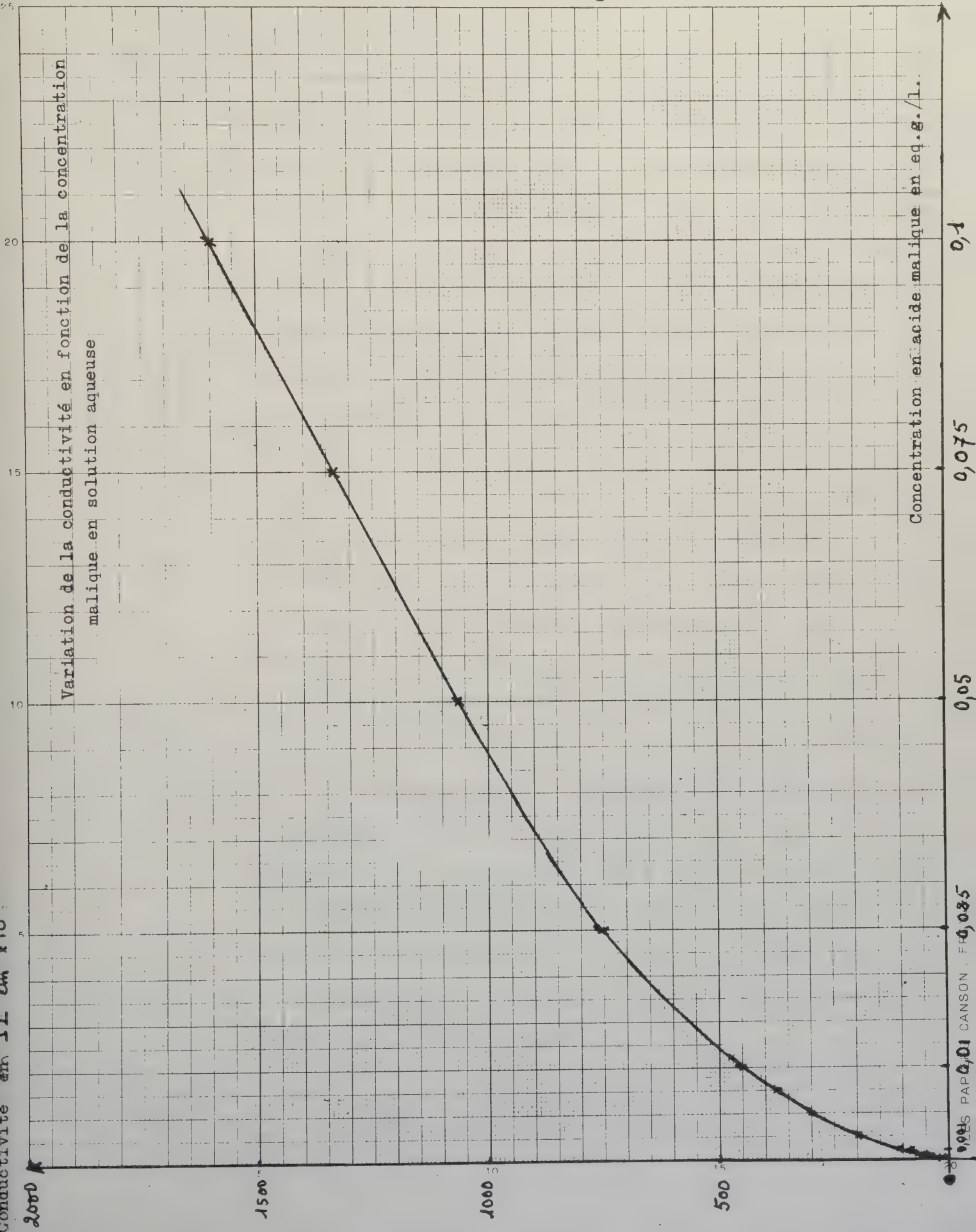
a - Fixation d'acide malique sur la résine

Après avoir mis en eau les différents échantillons de résine et leur avoir fait subir plusieurs cycles avec de l'acide malique à 5 g/l et de l'ammoniaque 0,1 N, puis rincé à l'eau, la résine d'une première ampoule sous forme OH^- est mise en contact avec 50 cm³ d'acide malique à 5 g/l. L'échange est poursuivi pendant un temps t. La solution est alors soutirée, et l'on mesure la conductivité de la solution après échange, conductivité qui est en relation directe avec la concentration en acide malique. La courbe de la figure n° 4 montre la variation de la conductivité en fonction de la concentration en acide malique.

Après cette mesure la solution est envoyée sur la seconde ampoule qui représente une deuxième tranche, puis sur les ampoules suivantes en mesurant après chaque passage la conductivité. La variation de la conductivité de la solution après les différents échanges peut être représentée sur un graphique par une ligne brisée.

L'addition d'un second volume de 50 cm³ d'acide malique à 5 g/l, puis d'un 3ème etc... sur les ampoules successives partiellement saturées et la mesure de la conductivité après

.../...

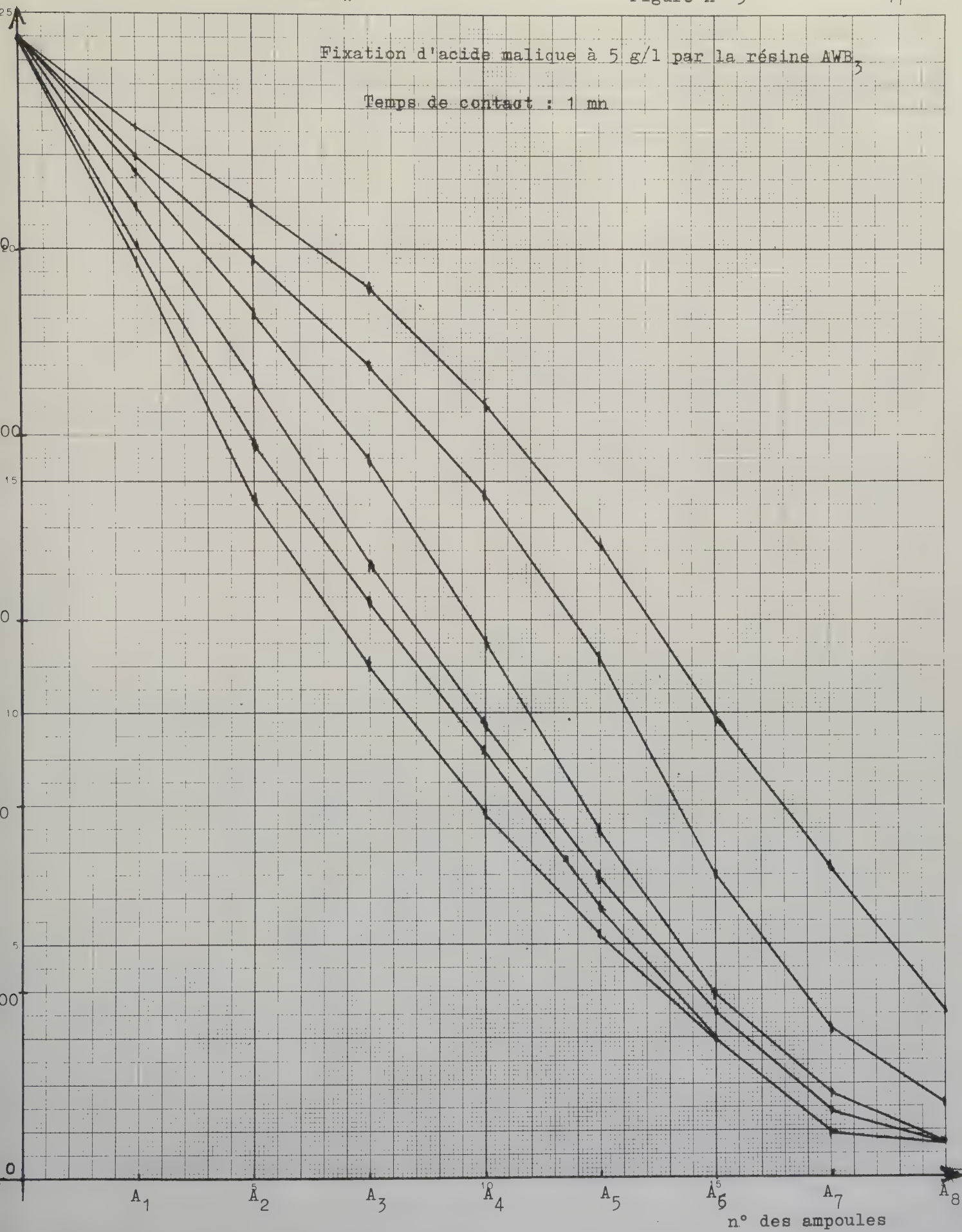


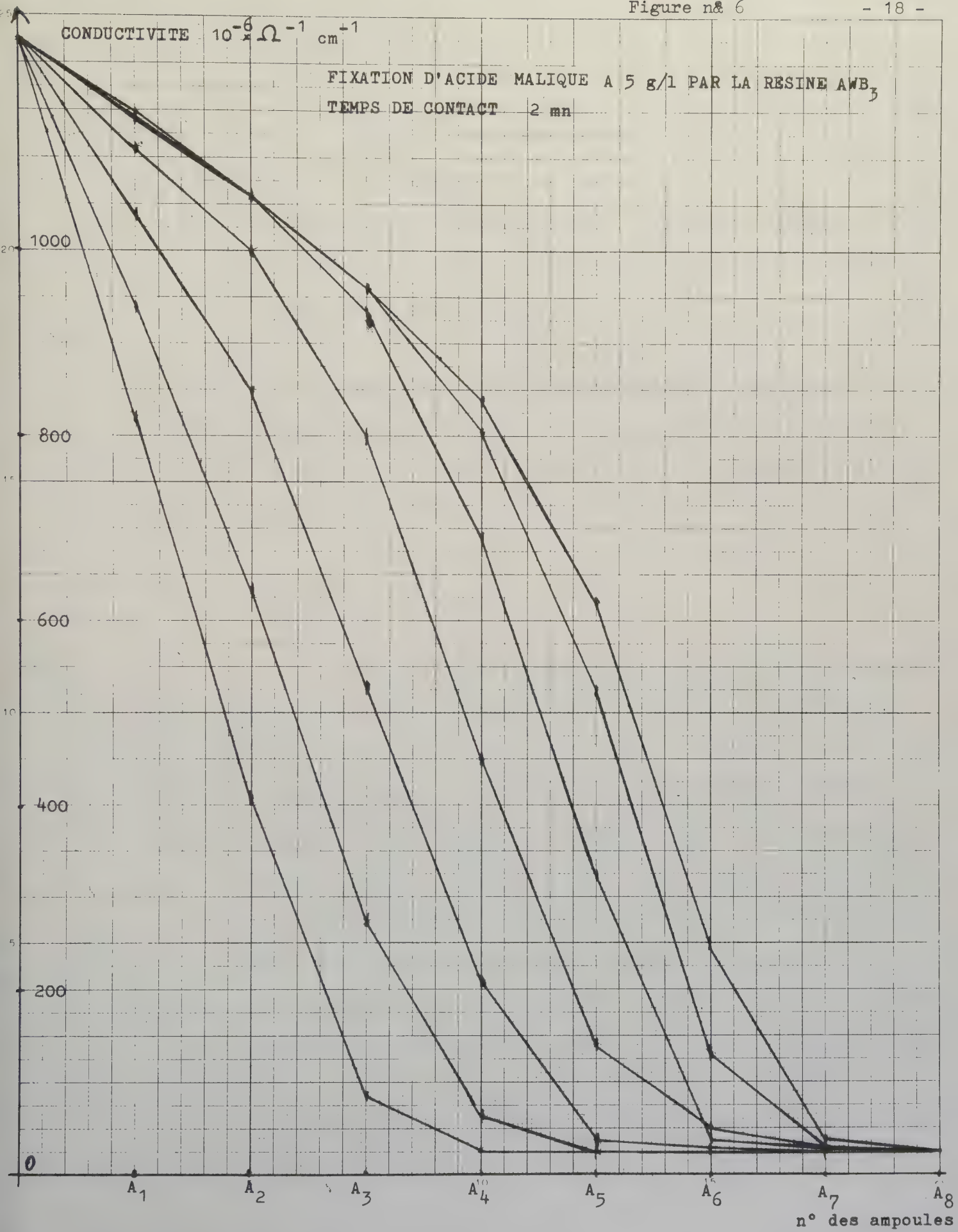
chaque échange permet de tracer un faisceau de lignes brisées tel que celui représenté sur le graphique de la figure n° 5 relatif à la fixation d'acide malique sur la résine AWB₃ pour un temps de contact sur chaque ampoule d'une minute. Nous y avons porté en abscisse le numéro des ampoules dans l'ordre de passage et en ordonnée la conductivité de la solution en $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Le point de départ du faisceau correspond à la conductivité de l'acide malique à 5 g/l.

Chaque ligne brisée représente la conductivité d'un même volume de solution après passage sur chaque ampoule. L'acide malique est correctement retenu sur la résine lorsque la conductivité de la solution après échange devient très faible. Ceci se traduit sur le graphique par le fait que la courbe se rapproche de l'axe des abscisses.

Or pour ce premier faisceau, l'acide malique n'est correctement retenu qu'à partir de la 7ème ampoule, alors que le graphique de la figure n° 6 qui représente toujours la fixation d'acide malique à 5 g/l par la résine AWB₃ mais pour un temps de contact de 2 mn, l'acide est correctement retenu dès la 4ème ampoule et est encore totalement retenu sur la 7ème ampoule au bout de 7 passages.

.../...





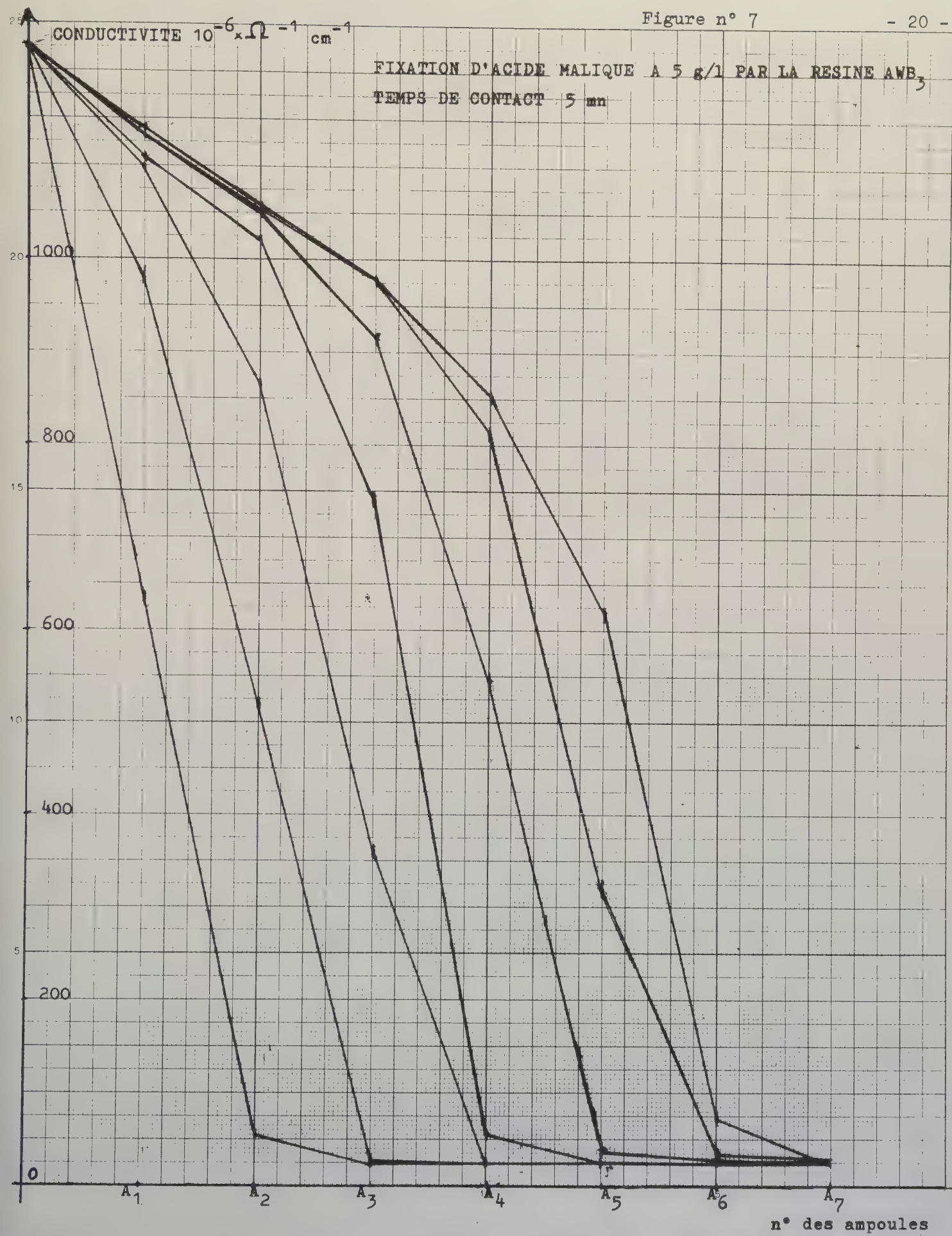
L'expérience a été répétée pour un temps de contact de 5 mn. La variation de la conductivité est représentée sur le graphique de la figure n° 7, mais le progrès réalisé est beaucoup moins sensible que précédemment. Le temps de contact de 2 mn apparaît donc suffisant.

Nous avons également reproduit ces expériences avec la résine AW₂. L'observation des faisceaux pour des temps de contact de 1 mn (fig. 8) puis 5 mn (fig. 9) permet d'en conclure que l'acide y est moins bien fixé.

b - Elution par l'ammoniaque

En ce qui concerne l'élution, le procédé est le même. Nous avons été amené à faire cette étude pour différentes concentrations de l'ammoniaque que nous avons choisies en fonction du domaine d'utilisation de la résine et du traitement ultérieur de l'effluent. Le fabricant des résines recommande, dans le cas de l'utilisation de la soude pour la régénération, une concentration de 3 % soit 0,75 N et un pH maximum de 9. Mais ces limites peuvent être dépassées dans une certaine mesure sans détériorer la résine. L'utilisation de l'ammoniaque comme éluant permet de travailler sans élever notablement le pH.

.../...



Fixation d'acide malique à 5 g/l par la
résine AW₂
Temps de contact : 1 mn

000

00

15

00

10

00

10

00

5

00

0

A₁

A₂

A₃

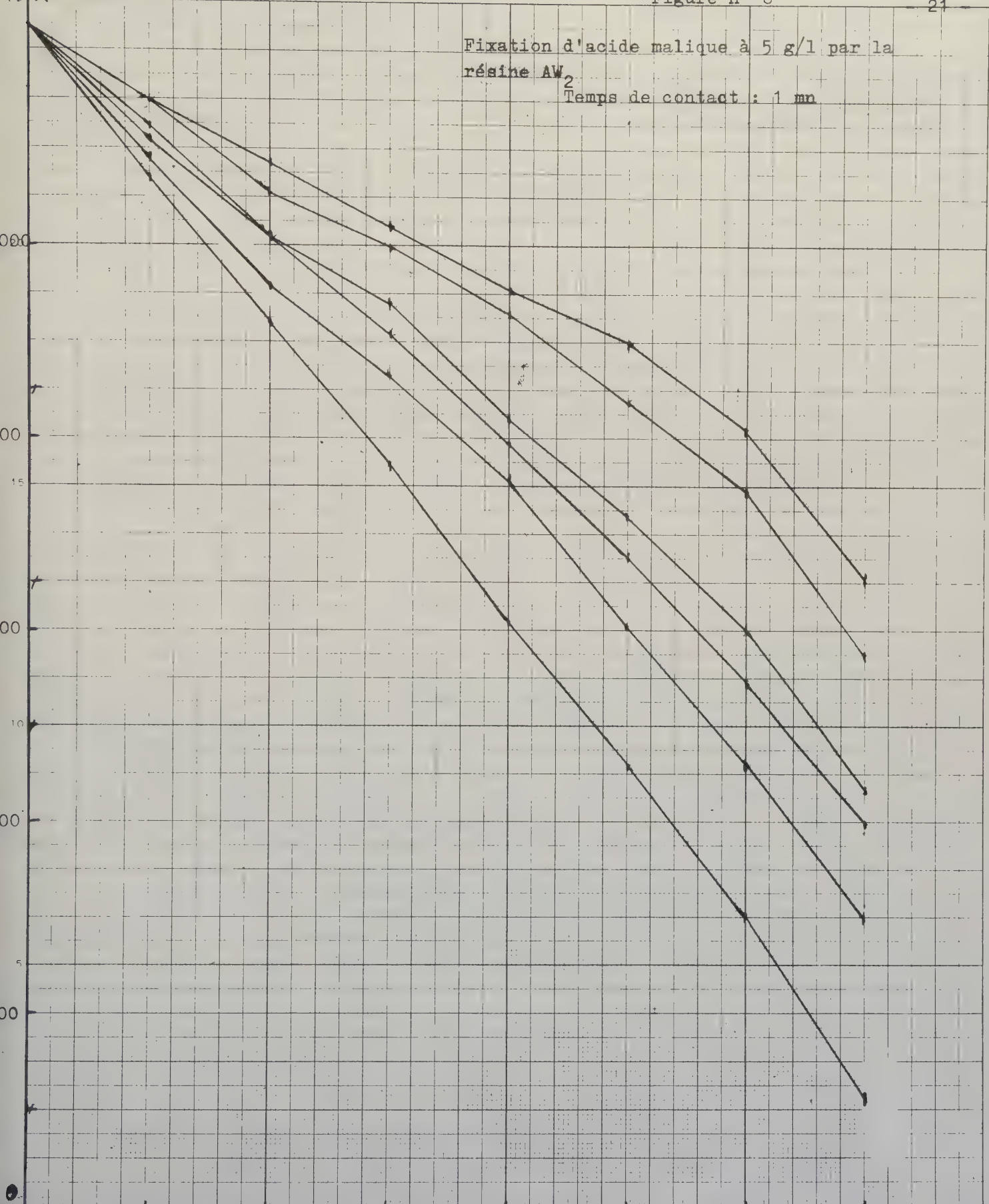
A₄

A₅

A₆

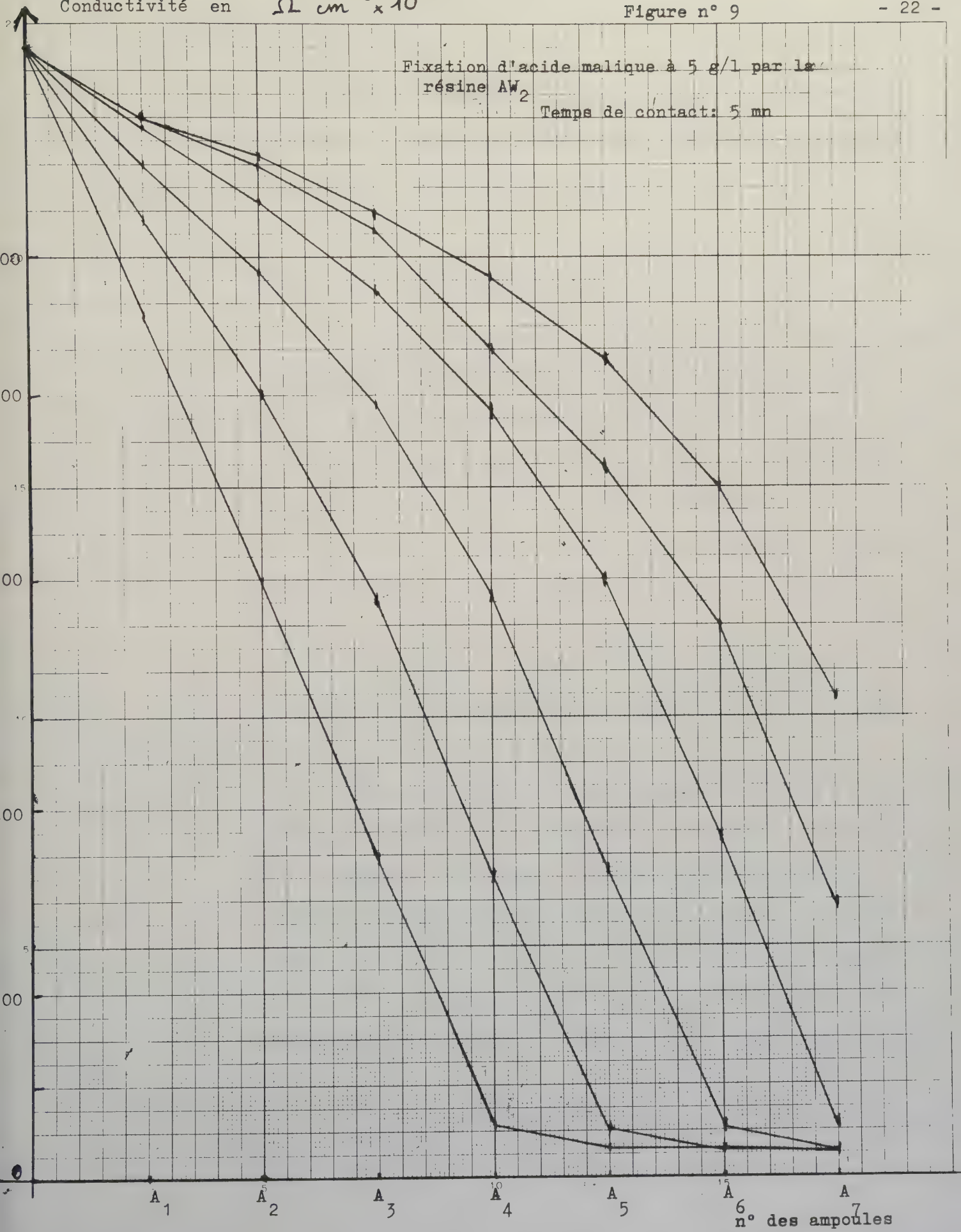
A₇

n° des ampoules



Fixation d'acide malique à 5 g/l par la
résine AW₂

Temps de contact: 5 mn



Nous avons ainsi examiné l'élution par l'ammoniaque 0,1 N puis 0,75 N et enfin 1,75 N.

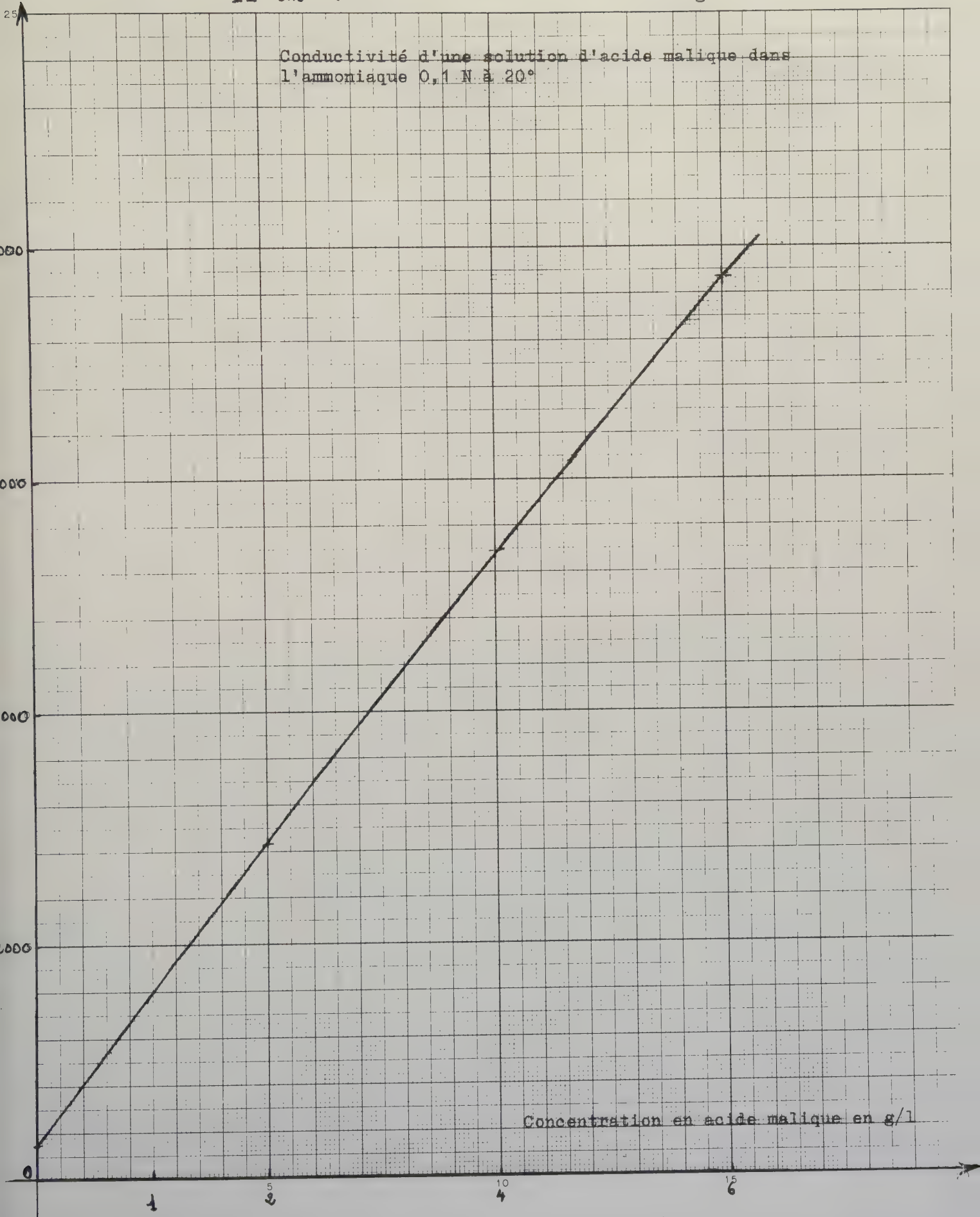
- Elution par l'ammoniaque 0,1 N
.....

Pour cette élution nous avons pris des échantillons de résine correspondant à 500 mg de résine sèche auxquels nous avons fait subir plusieurs cycles avec de l'acide malique 0,1 N et de l'ammoniaque 0,1 N et que nous avons finalement saturés d'acide malique à l'aide d'une solution 0,1 N puis rincés avec un minimum d'eau pour réduire au minimum le phénomène d'hydrolyse dû aux propriétés basiques faibles de la résine, hydrolyse qui provoque le passage en solution des ions maliques retenus par la résine (11). La conductivité de la solution a été mesurée après chaque contact avec la résine.

La correspondance entre la conductivité de la solution et sa concentration en acide malique est donnée par la courbe de la figure n° 10 obtenue en mesurant la conductivité à 20° de solutions d'acide malique à différentes concentrations dans l'ammoniaque 0,1 N. Le graphique de la figure n° 11 représente l'élution de l'acide malique retenu sur la résine AWB₃ par l'ammoniaque 0,1 N pour un temps de contact sur chaque ampoule de 1 mn.

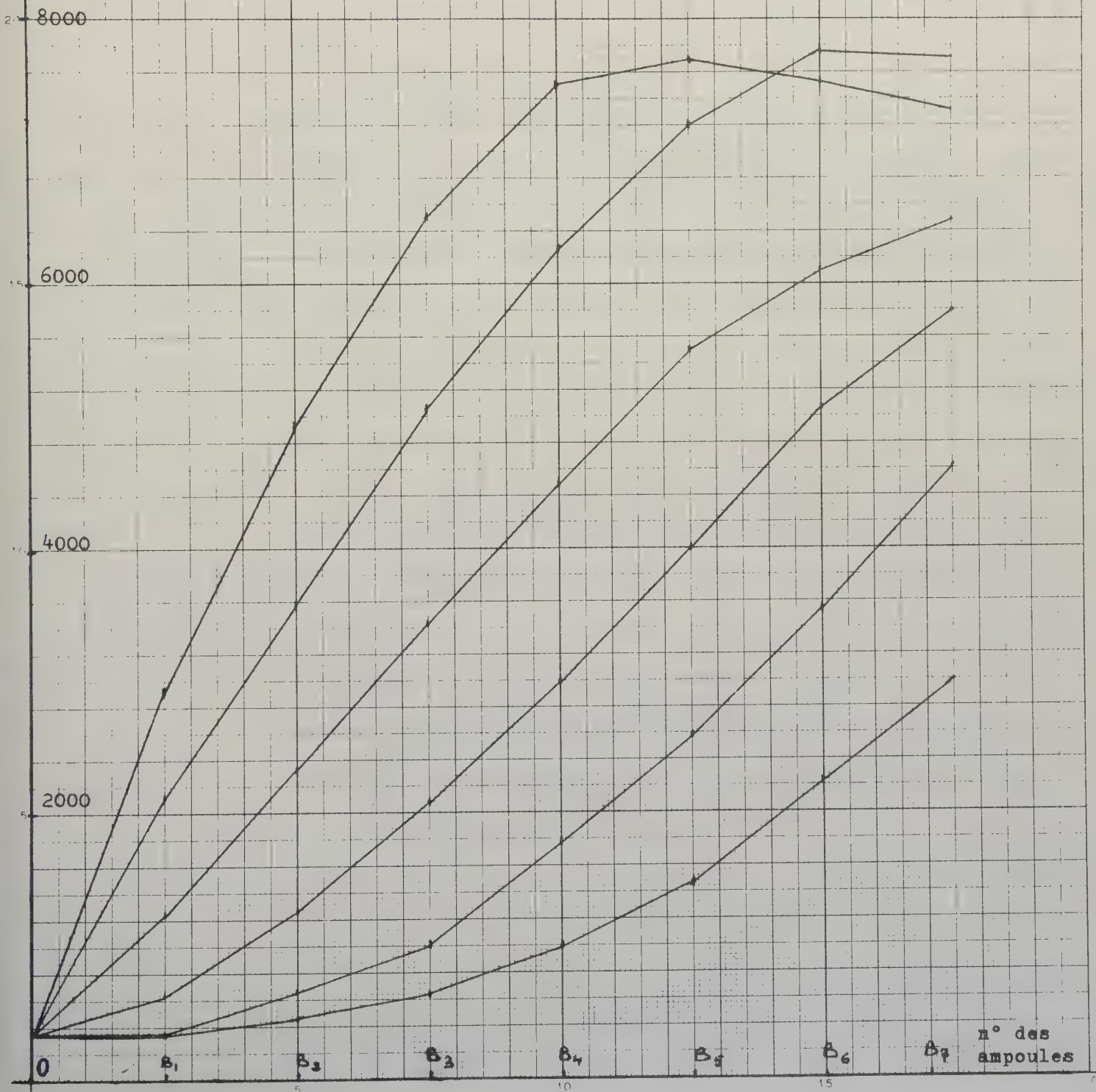
.../...

Conductivité d'une solution d'acide malique dans
l'ammoniaque 0,1 N à 20°



CONDUCTIVITE $10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ELUTION D'ACIDE MALIQUE RETENU SUR LA RESINE AWB₃
PAR L'AMMONIAQUE 0,1 N

TEMPS DE CONTACT 1 mn



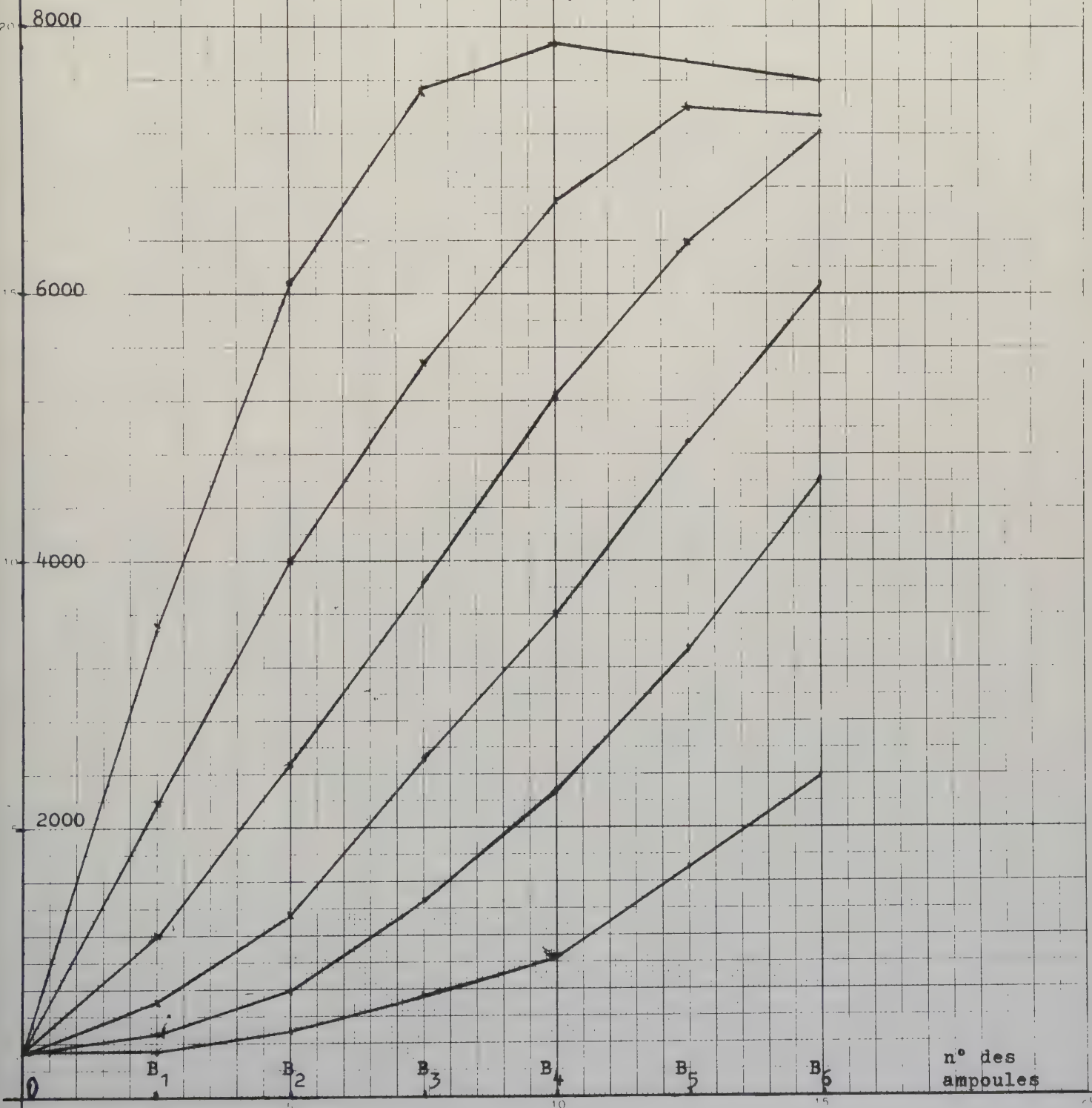
Le point de départ du faisceau correspond à la conductivité de l'ammoniaque 0,1 N : $350 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

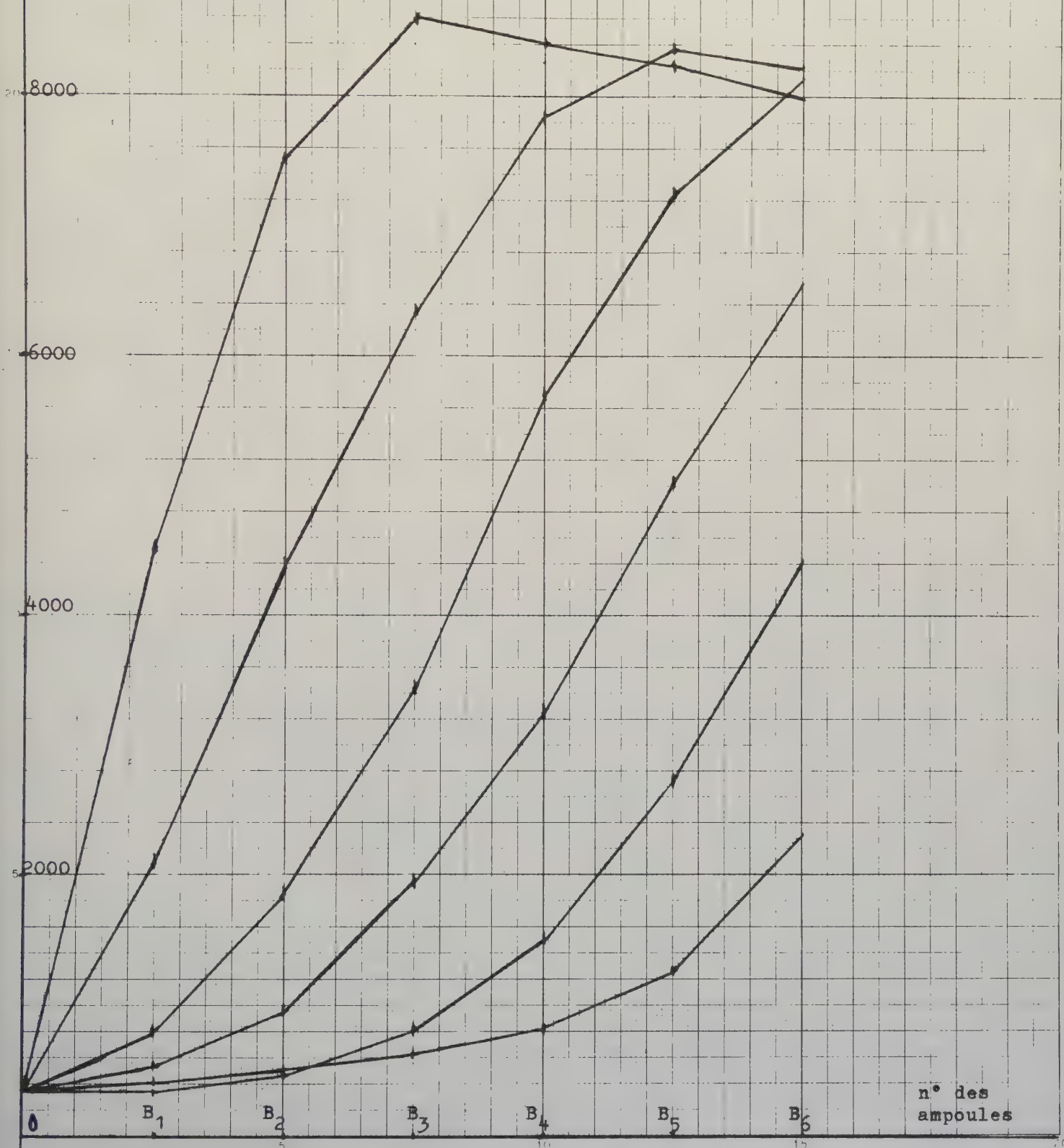
A l'inverse du cas de la fixation, plus la conductivité augmente, plus la concentration en malate d'ammonium dans la solution est élevée, et meilleure est l'élution. Si l'on compare ce faisceau à ceux obtenus pour des temps de contact plus grands (2 mn sur la figure n° 12, 5 mn sur la figure n° 13), nous constatons que le faisceau de courbes représentant la conductivité de la solution, après contact avec les différents échantillons de résine, se déplace progressivement vers la partie supérieure gauche du graphique lorsque le temps de contact augmente. Ceci traduit, selon toute logique, le fait que l'acide malique est de mieux en mieux élué au fur et à mesure que le temps de contact de la solution d'ammoniaque avec la résine est prolongé. Cependant, nous avons pu constater que, contrairement au cas précédent de la fixation, le taux d'élution augmentait régulièrement avec le temps de contact. Nous avons reproduit ces expériences d'élution par l'ammoniaque 0,1 N avec la résine AW₂. Comme dans le cas de la fixation d'acide malique, les faisceaux pour des temps de contact de 1 mn (figure n° 14) puis 5 mn (figure n° 15) montrent que la conductivité augmente beaucoup moins rapidement que dans le cas de

.../...

CONDUCTIVITE $10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

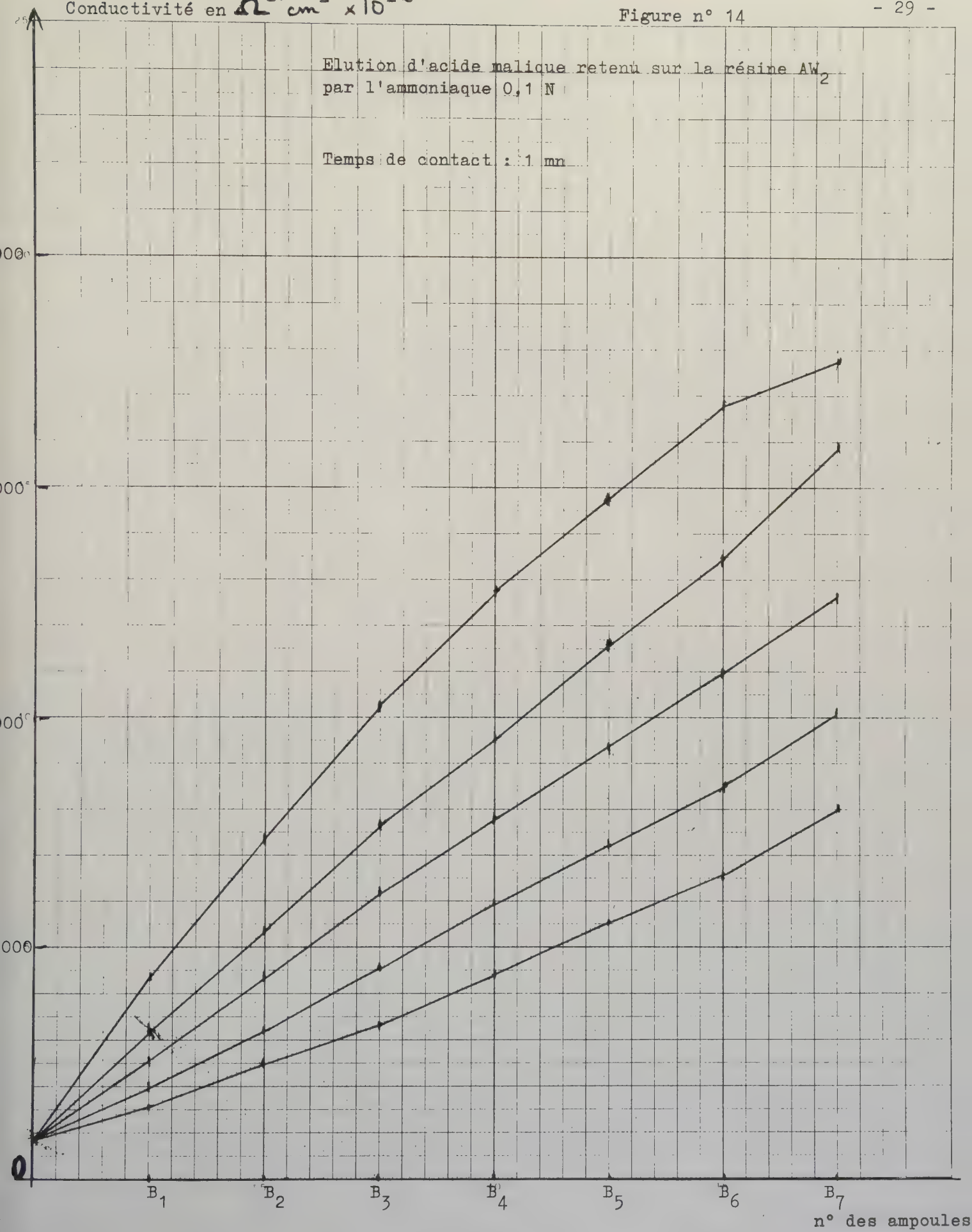
ELUTION D'ACIDE MALIQUE RETENU SUR LA RESINE AWB₃
PAR L'AMMONIAQUE 0,1 N
TEMPS DE CONTACT 2 mn



CONDUCTIVITE $10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ELUTION D'ACIDE MALIQUE RETENU SUR LA RESINE AWB,
PAR L'AMMONIAQUE 0,1 N
TEMPS DE CONTACT 5 mn

Elution d'acide malique retenu sur la résine AW₂
par l'ammoniaque 0,1 N

Temps de contact : 1 mn



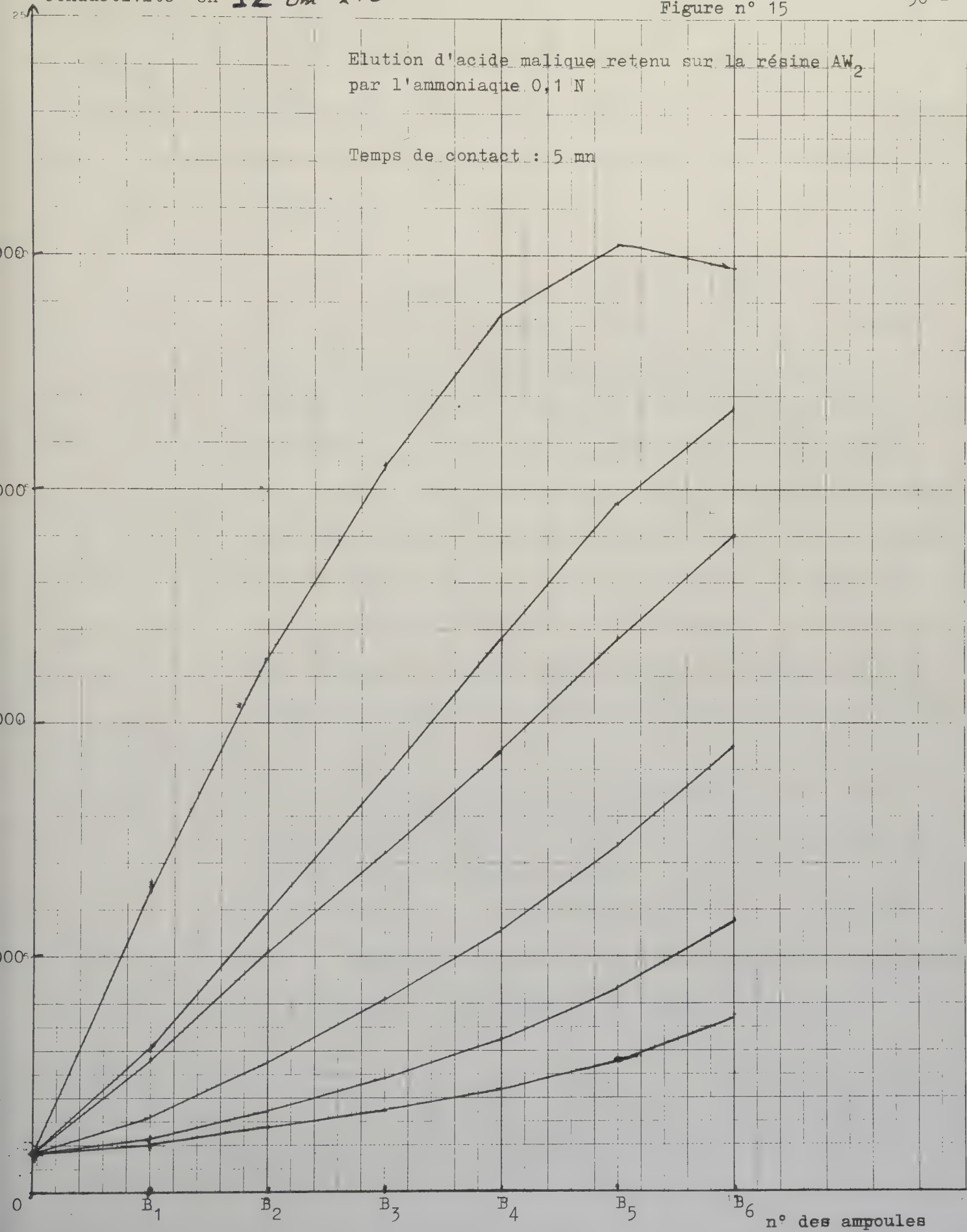
Conductivité en $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \times 10^{-6}$

Figure n° 15

- 30 -

Elution d'acide malique retenu sur la résine AW₂
par l'ammoniaque 0,1 N

Temps de contact : 5 mn



la résine AWB₃, donc que l'élution est moins rapide. Nous avons alors écarté définitivement la résine AW₂ pour la suite de notre étude.

La régénération de la colonne échangeuse d'anions par l'ammoniaque 0,1 N fournit une solution de malate d'ammonium sensiblement moins concentrée car il est nécessaire d'éluer avec une quantité d'ammoniaque supérieure à la quantité calculée en fonction de l'acide retenu sur la résine, sinon une proportion importante de l'acide reste fixée sur la résine, diminuant par conséquent sensiblement la capacité dans le cycle ultérieur. Or nous verrons plus loin qu'il est nécessaire de concentrer cette solution pour obtenir la cristallisation du malate acide d'ammonium ou même pour obtenir un rendement maximum en malate de calcium lorsque l'on n'isole pas le malate acide d'ammonium.

C'est pourquoi nous avons envisagé l'élution par des solutions plus concentrées en ammoniaque, en tenant compte de la gamme d'utilisation de la résine.

Nous avons reproduit les expériences faites précédemment en utilisant de l'ammoniaque 0,75 N puis 1,75 N.

.../...

- Elution par l'ammoniaque 0,75 N
.....

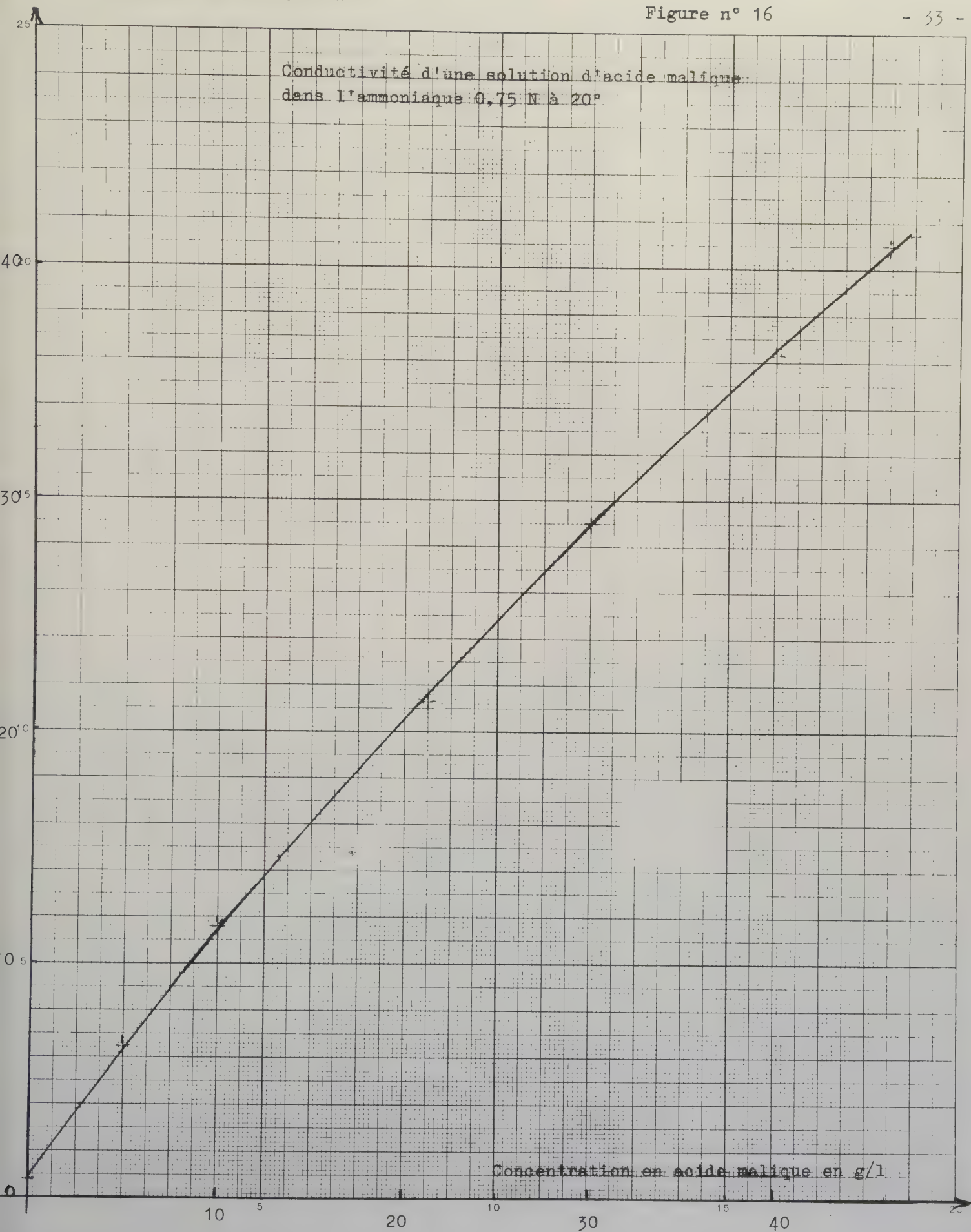
Pour cette étude, nous avons utilisé des échantillons de résine correspondant à 3 g de résine sèche auxquels nous avons fait subir plusieurs cycles avec l'acide malique 0,1 N et de l'ammoniaque 0,75 N, puis que nous avons saturés d'acide malique à l'aide d'une solution 0,1 N et enfin rincés avec un minimum d'eau.

Nous avons mesuré la conductivité à 20° de solutions d'acide malique à différentes concentrations dans l'ammoniaque 0,75 N. Nous avons ainsi obtenu la courbe de la figure n° 16 reliant la conductivité de la solution à sa concentration en acide malique. La figure n° 17 représente l'élution par l'ammoniaque 0,75 N de l'acide malique retenu sur la résine AWB₃ pour un temps de contact sur chaque ampoule de 30 secondes, le point de départ du faisceau étant la conductivité de l'ammoniaque 0,75 N soit $900 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

La figure n° 18 représente encore l'élution par l'ammoniaque 0,75 N pour un temps de contact sur chaque ampoule de 1 minute et enfin la figure n° 19 représente l'élution pour des temps de contact de 2 minutes.

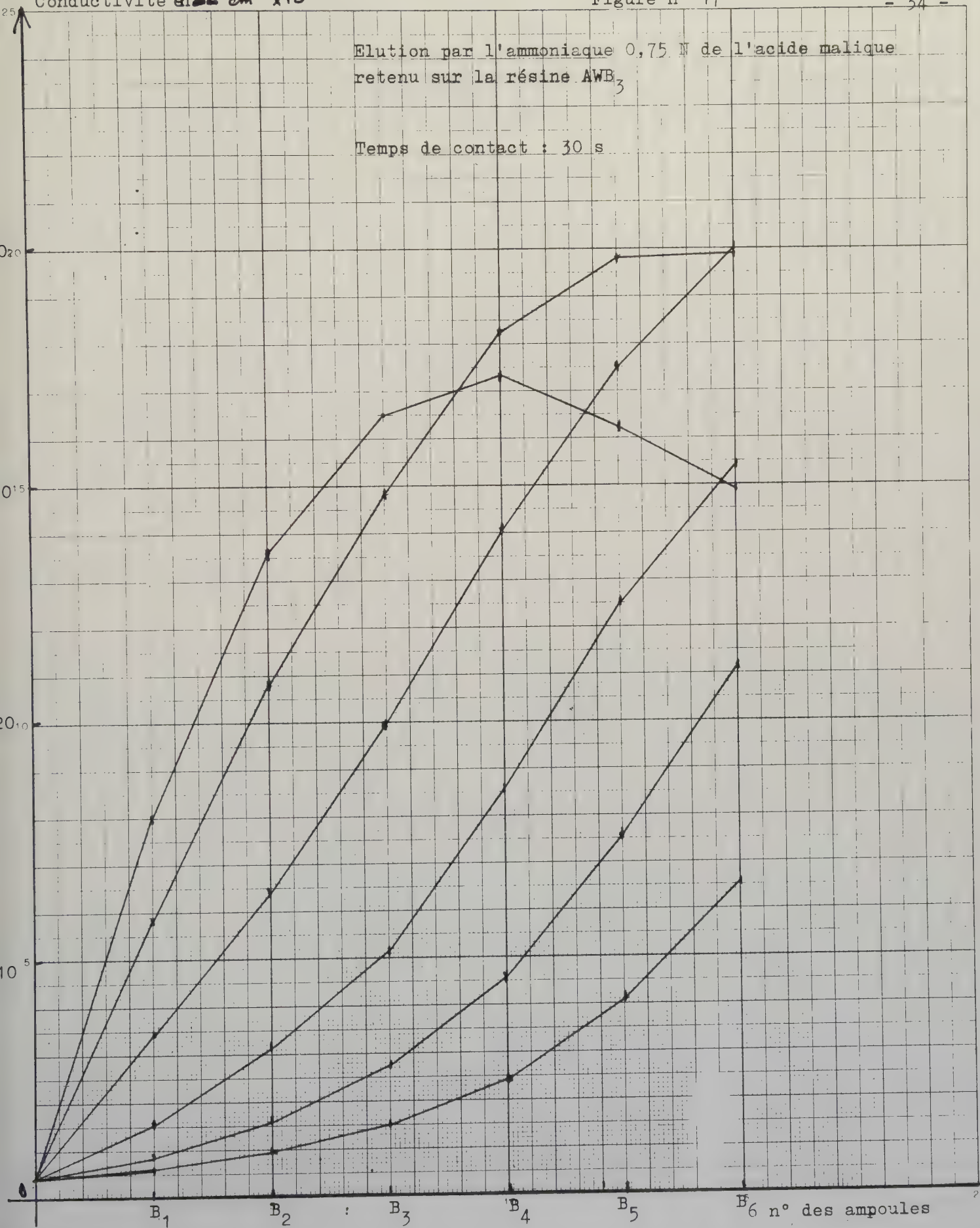
.../...

Conductivité d'une solution d'acide malique
dans l'ammoniaque 0,75 N à 20°



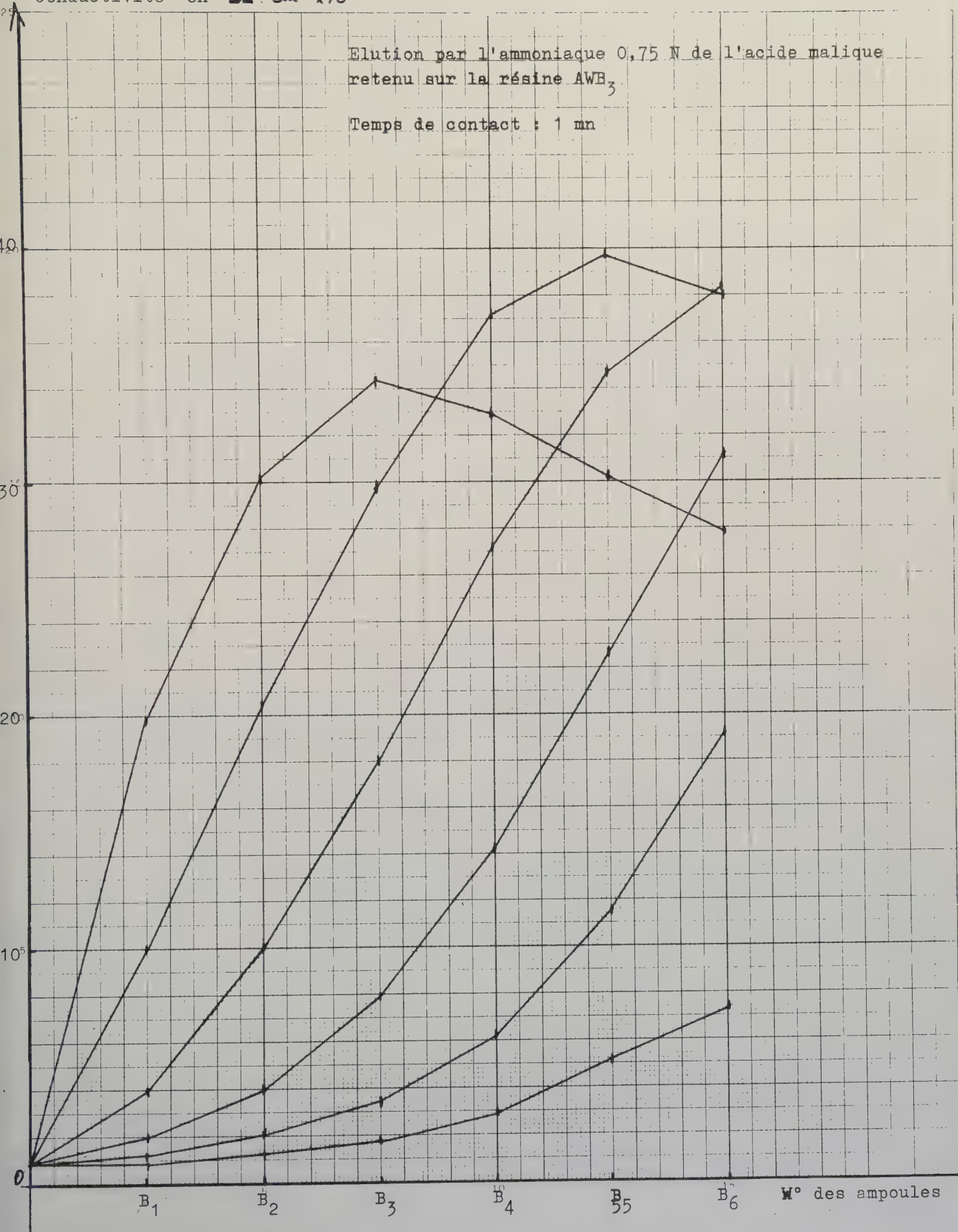
Elution par l'ammoniaque 0,75 N de l'acide malique
retenu sur la résine AWB₃

Temps de contact : 30 s



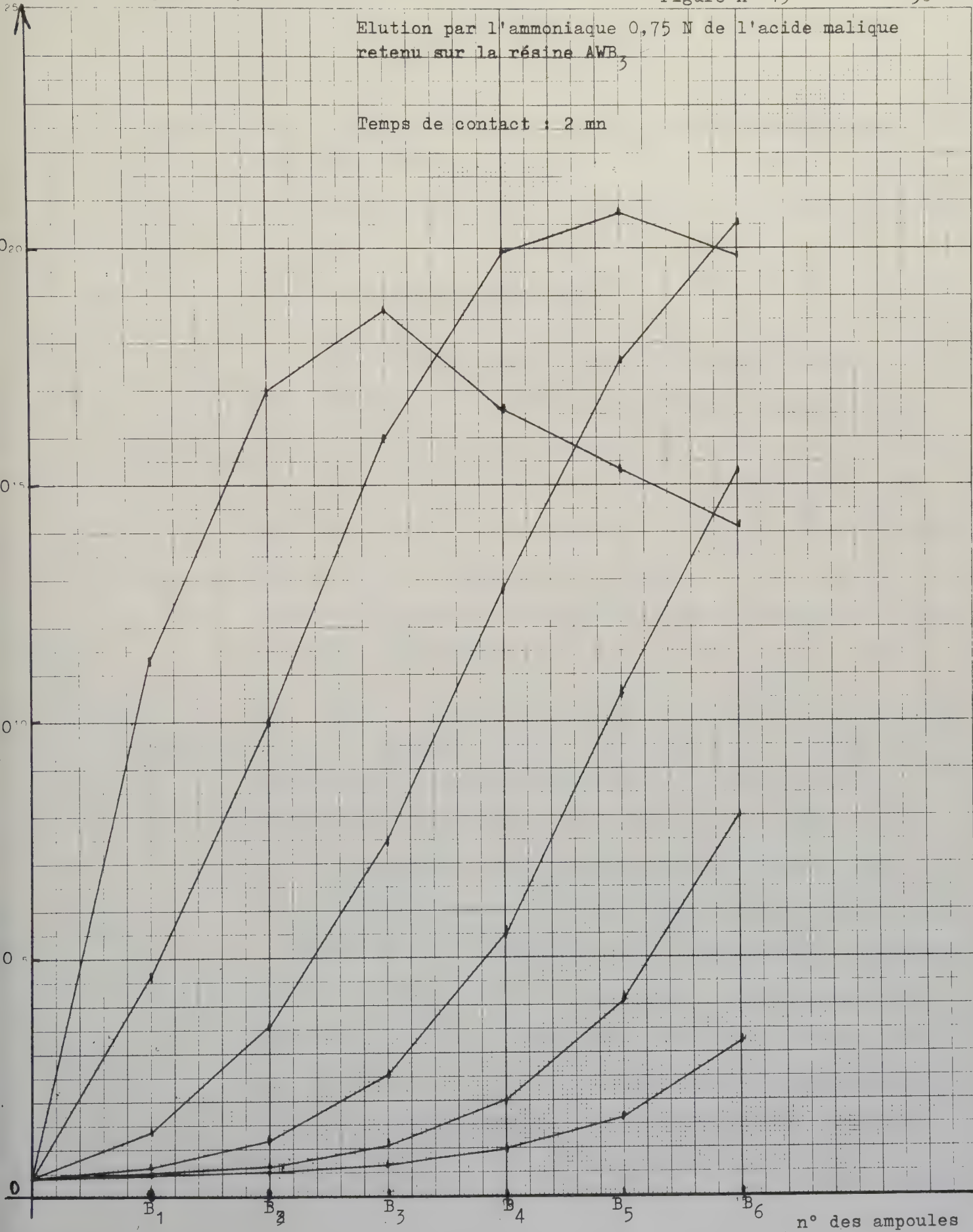
Elution par l'ammoniaque 0,75 N de l'acide malique
retenu sur la résine AWB_3

Temps de contact : 1 mn



Elution par l'ammoniaque 0,75 N de l'acide malique
retenu sur la résine AWB₃

Temps de contact : 2 mn



Comme dans le cas de l'élution par l'ammoniaque 0,1 N, nous constatons que l'élution est meilleure pour des temps de contact plus longs et que la progression est encore régulière.

- Elution par l'ammoniaque 1,75 N
.....

Comme précédemment nous avons mesuré la conductivité à 20° de solutions d'acide malique dans l'ammoniaque 1,75 N. Nous avons ainsi obtenu les courbes de la figure n° 20 reliant la conductivité de la solution à sa concentration en acide malique. L'étude des courbes d'élution pour des temps de contact de 30 s, figure n° 21, de 1 mn, figure n° 22, et 1 mn 30 s, figure n° 23, nous mène aux mêmes conclusions que lors de l'élution par l'ammoniaque 0,75 N.

L'augmentation de la concentration de l'ammoniaque pour l'élution permet d'obtenir un effluent plus riche en malate d'ammonium ; la durée de l'opération de régénération et la consommation en eau se trouvent alors réduites. Mais la conductivité maximum de l'effluent dans le cas de l'utilisation d'ammoniaque 1,75 N montre que cette augmentation de la concentration de l'effluent ne suit pas celle de l'ammoniaque. La consommation globale en ammoniaque pour cette opération sera donc plus élevée que dans les cas précédents. Ce phénomène sera d'ailleurs confirmé lors de l'étude expérimentale en colonne.

Conductivité d'une solution d'acide malique
dans l'ammoniaque 1,75 N à 20°

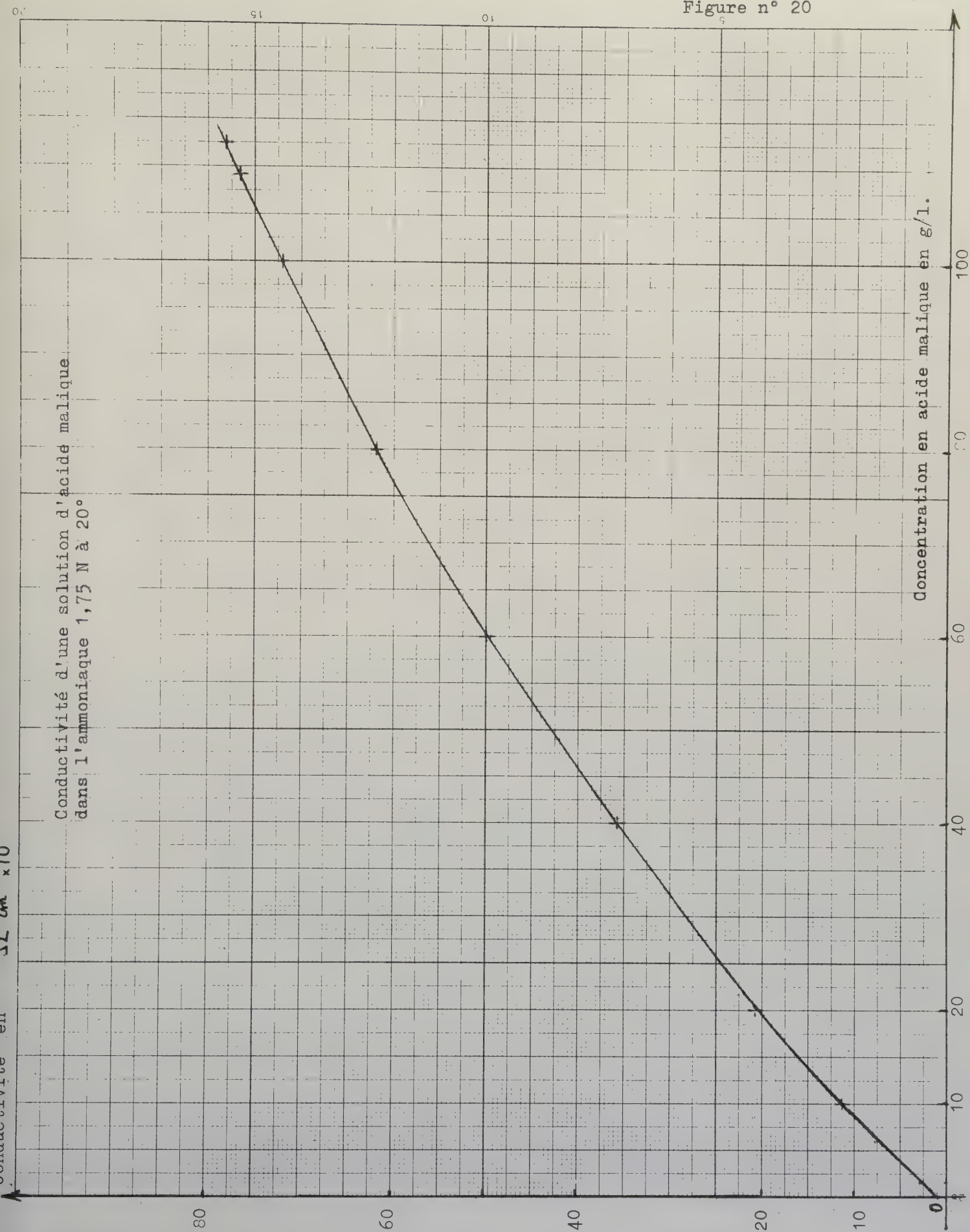
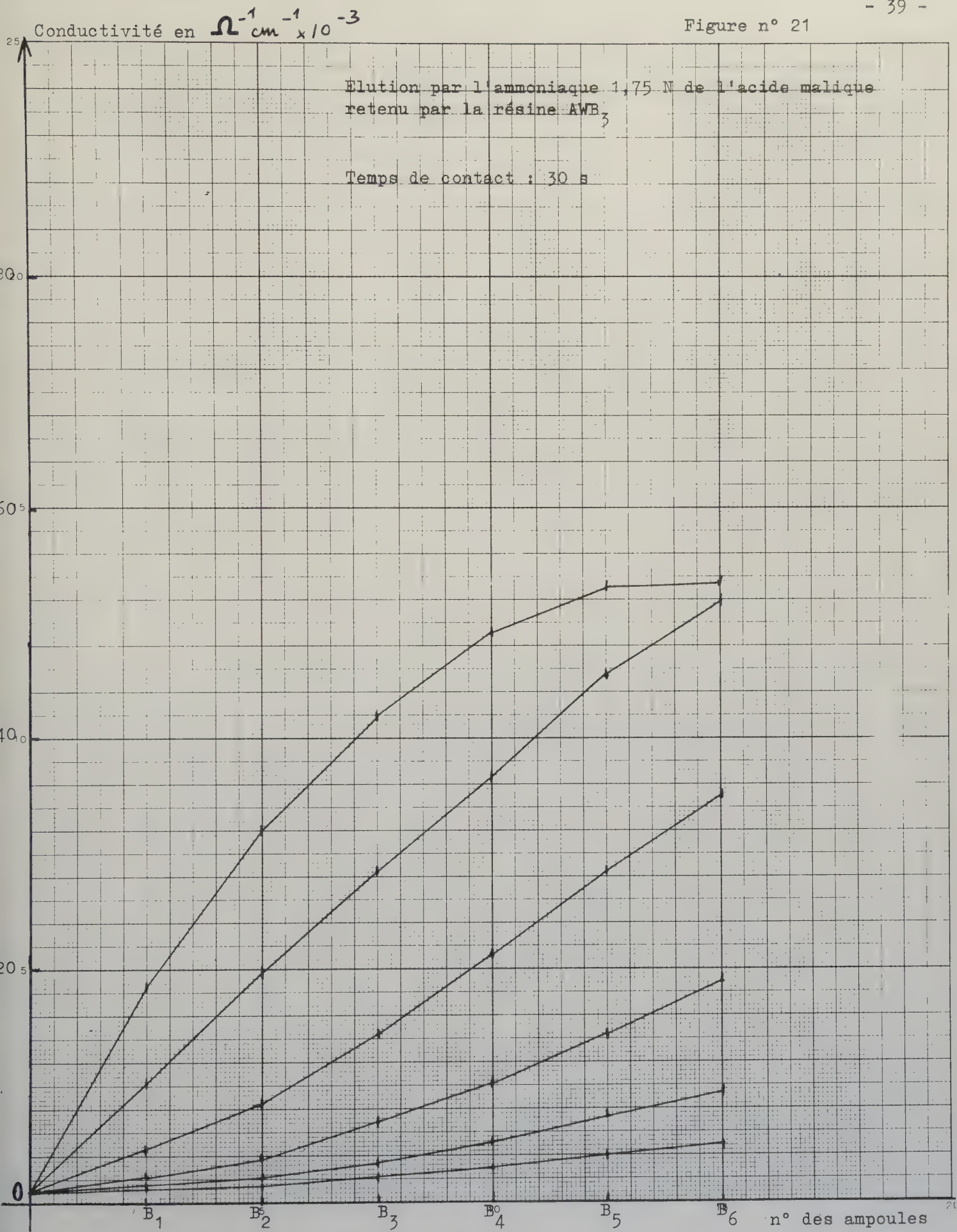
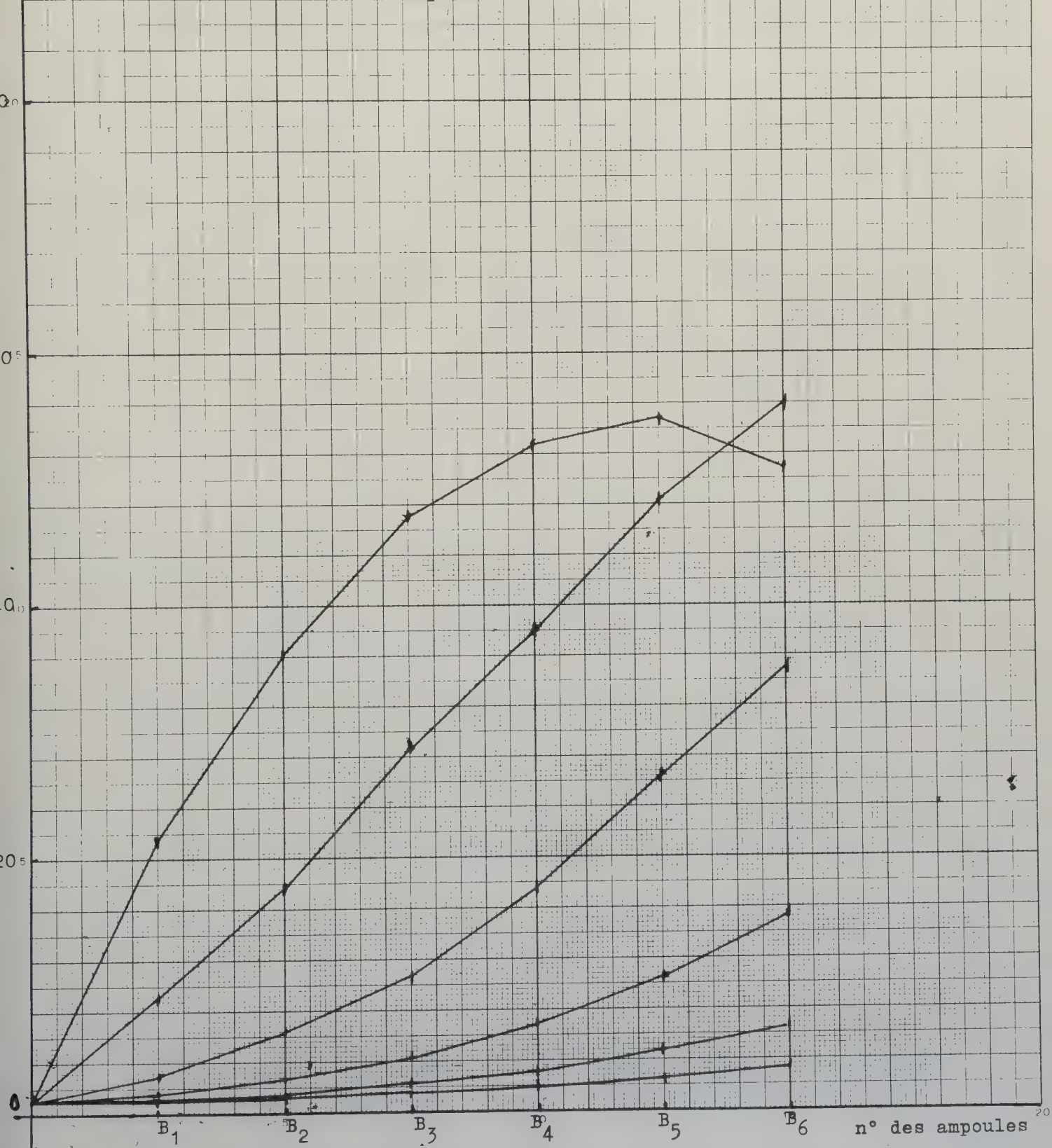


Figure n° 21



Conductivité en $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \times 10^{-3}$ Elution par l'ammoniaque 1,75 N de l'acide malique
retenu par la résine AWB₃

Temps de contact : 1 mn

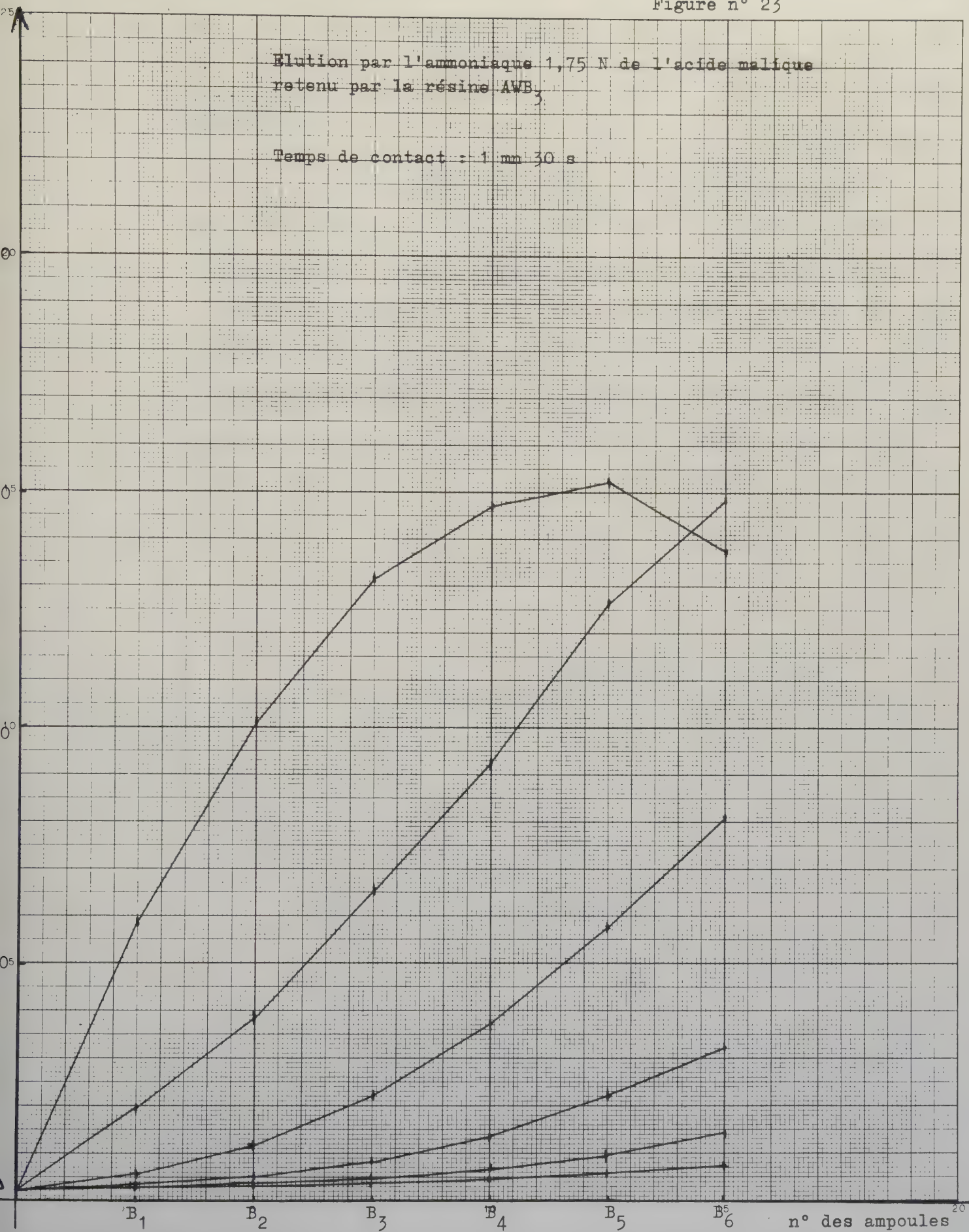


Conductivité en $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \times 10^{-3}$

Figure n° 23

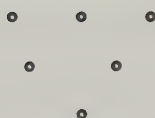
Elution par l'ammoniaque 1,75 N de l'acide malique
retenu par la résine AWB₃

Temps de contact : 1 mn 30 s



IV - Conclusion

Cette étude nous a donc permis de désigner la résine AWB₃ comme étant celle qui convient le mieux à la récupération de l'acide malique. Nous avons pu également retenir le temps de 2 mn comme temps de contact optimum lors de la fixation d'acide malique. Mais l'étude de l'élution ne nous a pas permis de tirer de conclusions précises quant à la concentration de l'ammoniaque et au temps de contact les plus favorables. L'étude des bilans d'élution sur colonne proprement dite permettront sans doute de fixer notre choix.



2ème PARTIE

=====

ETUDE EN COLONNE

La seconde partie de notre travail concerne l'étude en colonne de la fixation et de l'élution de l'acide malique du jus de pomme. Nous avons déjà signalé que le jus de pomme devait être déféqué et filtré soigneusement avant son passage sur la résine afin de ne pas réduire la capacité effective de la résine et risquer un colmatage progressif. Certains auteurs (6) désirant réduire l'acidité du jus par passage sur résine échangeuse d'anions avant de le transformer en sirop le traitent par du charbon actif et le filtrent à l'aide de terre d'infusoires de porosité moyenne afin d'éliminer les matières colloïdales qui peuvent être absorbées par l'échangeur en réduisant sa capacité effective. Pour éviter ces difficultés notre étude a été menée sur du jus destiné à la consommation et commercialisé par la Société des Industries Agricoles de l'Ouest qui nous l'a fourni aimablement et que nous tenons à remercier ici.

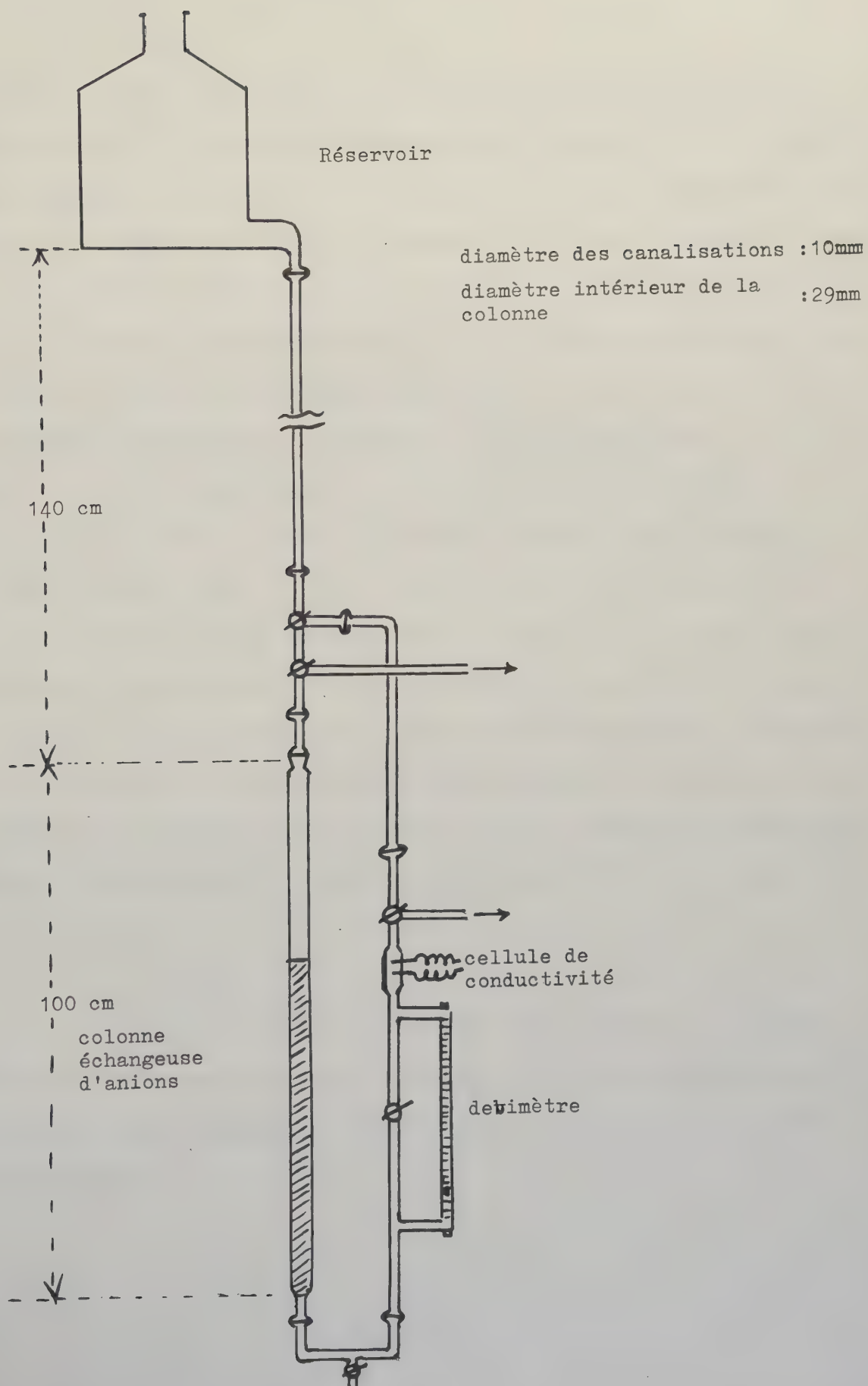
.../...

I - INFLUENCE D'UNE COLONNE ECHANGEUSE DE CATIONS SUR LA FIXATION DE L'ACIDE MALIQUE

Nous avons déjà signalé que l'acide malique contenu dans le jus de pomme existe en majeure partie sous forme libre mais il y en a aussi une partie sous forme de sels. Il serait donc en principe nécessaire de libérer l'acide malique de ses sels par passage du jus sur une résine échangeuse de cations avant de le retenir sur la résine échangeuse d'anions. Pour étudier l'utilité de ce traitement supplémentaire, nous avons retenu l'acide malique sur la résine AWB₃ une première fois directement, une seconde fois en libérant préalablement l'acide de ses sels par passage sur résine échangeuse de cations.

Nous avons alors utilisé la résine Allassion C.S. fortement acide, à groupement fonctionnel acide sulfonique et à squelette polystyrénique. Dans le cas de l'utilisation de la résine échangeuse d'anions seule, nous avons utilisé le montage représenté sur la figure n° 24. Ce montage est entièrement réalisé en verrerie et la jonction entre les différents éléments est opérée à l'aide de rodages sphériques afin d'éviter les tensions dans le montage. Ce montage permet une alimentation de la colonne à pro ou contre courant. Le débit de l'effluent est mesuré à l'aide d'un débitmètre à jus de fruit OTIC FISHER. La saturation ou la régénération de la résine peuvent être suivies à l'aide d'une cellule de conductivité branchée en série

.../...



à la suite du débitmètre. Cette cellule est reliée à un conductimètre enregistreur afin de suivre la variation de la conductivité de l'effluent et par conséquent l'évolution de la saturation ou de la régénération de la résine. Le réservoir destiné à alimenter la colonne est placé à 1 m 40 au-dessus de la colonne pour permettre un débit convenable. La résine AWB₃ livrée sous forme ionique Cl⁻ est d'abord mise en eau. Elle est introduite sous forme de suspension dans la colonne partiellement emplie d'eau afin d'éviter la présence de bulles d'air dans le lit et la création de chemins préférentiels qui diminueraient notablement la capacité effective de la résine. La résine occupant sous la forme Cl⁻ un volume supérieur de 20 à 25 % à celui occupé sous la forme OH⁻, il n'y a pas à prévoir ici le gonflement de la résine. Par contre le remplissage est volontairement limité aux 2/3 afin de permettre l'expansion de la résine lors des opérations à contre courant. La résine est ensuite mise sous forme OH⁻ en la mettant en contact avec de l'ammoniaque N/10 jusqu'à ce que l'effluent de la colonne ait une conductivité équivalente à celle de l'ammoniaque N/10. Une fois régénérée, la résine occupe un volume de 345 cm³.

Nous faisons ensuite subir trois cycles à la résine échangeuse d'anions avec de l'acide malique N/10 et de l'ammoniaque N/10, cette résine étant finalement régénérée par l'ammoniaque puis rincée à l'eau distillée.

.../...

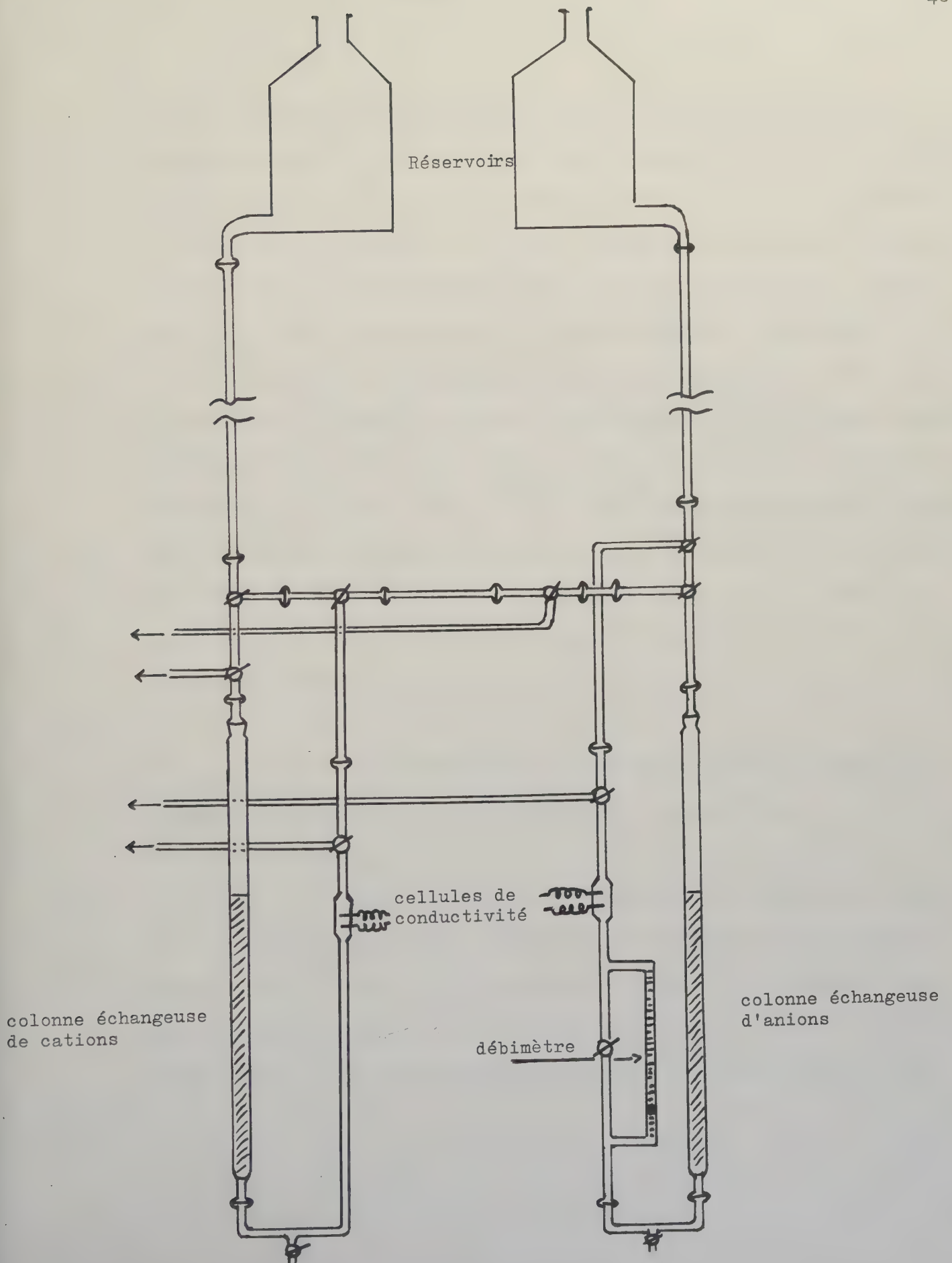
Lors de l'utilisation d'une colonne échangeuse de cations avant la colonne échangeuse d'anions, nous avons utilisé le montage représenté sur la figure n° 25.

L'appareil est entièrement réalisé en verre et la jonction entre les différents éléments à nouveau réalisée à l'aide de rodages sphériques. Une cellule de conductivité est placée à la sortie de chaque colonne. Le montage est réalisé de façon à permettre d'une part le passage du liquide à pro ou contre courant sur chacune des colonnes et d'autre part le passage en série sur les 2 colonnes.

La colonne échangeuse d'anions est remplie et mise en oeuvre selon la technique décrite précédemment. En ce qui concerne la colonne échangeuse de cations, un volume de 400 cm^3 de résine CS sous sa forme la plus volumineuse qui est la forme H^+ , après mise en eau, est introduit dans la colonne suivant la technique utilisée pour la résine échangeuse d'anions. La résine subit trois cycles avec des solutions aqueuses de chlorure de calcium à 5 % et d'acide chlorhydrique à 10 %, pour être finalement régénérée par l'acide chlorhydrique à 10 % puis rincée à l'eau.

La fixation de l'acide malique par la résine échangeuse d'anions est alors étudiée en utilisant les deux techniques décrites ci-dessus.

.../...



Pour cela nous utilisons 3 litres de jus de pomme à 5,8 g d'acide malique par litre dans chacun des cas. Le débit est choisi de sorte que le jus mette 2 minutes pour traverser la partie utile de la colonne, c'est à dire la portion de colonne contenant la résine. Le volume interstitiel de la résine échangeuse d'anions sous forme OH^- est de 125 cm^3 , ce qui nous conduit à un débit optimum de l'ordre de $3750 \text{ cm}^3/\text{h}$. Dans le cas du passage préalable sur la résine échangeuse de cations la conductivité du jus après passage sur la résine échangeuse d'anions est restée stable autour de $120 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ alors que sa conductivité est de $1550 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ après passage sur la résine échangeuse de cations. Nous n'avons donc pas atteint le début de saturation de la résine échangeuse d'anions dans ce cas, et à fortiori dans le cas du passage de la même quantité de jus sur la seule résine échangeuse d'anions.

L'effluent est collecté dans chacun des cas et le dosage de l'acide malique est réalisé par voie chimique.

Pour ce faire, nous utilisons la méthode de Peynaud (12) modifiée (13). L'acide malique est précipité à l'état de sel de baryum dans l'alcool à 72° puis soumis à l'oxydation permanganique ménagée en milieu tamponné, pour être transformé en éthanal, molécule à molécule. L'éthanol est enfin titré par la méthode au sulfite de

.../...

Jaulmes et Espezel. Le mode opératoire utilisé est le suivant :

10 cm³ de solution sont neutralisés par l'ammoniaque au 1/5 en présence de phénol phtaléine. On ajoute 5 cm³ de solution aqueuse de BaCl₂ à 10 % et 60 cm³ d'alcool à 90°. On place à la glacière quelques heures. On filtre sur filtre non plissé, lave à deux reprises par 25 cm³ d'alcool à 72° saturé de malate de baryum. On entraîne le précipité dans le bécher par un jet de pissette d'eau tiède. On porte à l'ébullition et additionne de 5 cm³ d'acide sulfurique normal. On amène le volume à 100 cm³ après refroidissement et on filtre. L'oxydation permanganique est effectuée dans un appareil de LOHMANN modifié par ESPIL, sur une prise d'essai contenant de 50 à 150 micro équivalents (3 à 10 mg environ) d'acide malique. On tamponne par 20 cm³ de solution tampon pH 5,1 - 5,2 contenant 47,2 g d'acide succinique, 22 g de soude et de l'eau distillée jusqu'au litre. On ajoute 2 cm³ d'une solution contenant 200 g/l de sulfate de manganèse cristallisé avec 4 molécules d'eau et l'on complète le volume à environ 150 cm³ par de l'eau distillée. Enfin on ajoute quelques grains de pierre ponce. On porte à une vive ébullition. La première portion de distillat (40 à 50 cm³) pouvant contenir des traces d'alcool est éliminée. On laisse alors tomber par l'entonnoir à robinet le permanganate N/200, à la cadence de 1 goutte toutes les une ou deux secondes. On recueille le distillat dans un mélange de 25 cm³ de solution tampon neutre préparée selon Jaulmes et Espezel (3,35 g de K H₂ PO₄, 5,95 g de Na₂ H PO₄, eau distillée q.s.p. 1l) et

.../...

de 5 cm³ de solution bisulfite (18,9 g de Na₂ SO₃, 150 cm³ de H₂ SO₄ N, eau distillée q.s.p. 1 l). Au cours de l'oxydation le liquide du ballon devient jaune, puis brunit pour finir avec un aspect noirâtre dû à la précipitation de Mn O₂ en excès. A partir de ce moment, l'addition de K Mn O₄ et la distillation sont poursuivies pendant 15 minutes. Le réfrigérant est ensuite rincé avec un peu d'eau pour récupérer d'éventuelles traces d'éthanal. On bouche le flacon récepteur et on laisse à la température ambiante pendant 20 minutes.

On introduit alors 5 cm³ de solution 0,3 N d'acide chlorhydrique, 1 ou 2 cm³ d'empois d'amidon, puis on oxyde l'excès de bisulfite avec une solution d'iode environ N/10 et pour terminer avec une solution N/100 jusqu'à coloration bleue.

On ajoute 3 à 5 g de bicarbonate de sodium et on agite. L'éthanal est ainsi libéré de sa combinaison bisulfite et on titre le bisulfite par l'iode N/100 jusqu'à ce que la coloration bleue persiste 30 secondes après l'addition. Soit V cm³ d'iode N/100 versés.

La teneur en acide malique exprimée en milliéquivalents par litre est donnée par la formule $\frac{10 V}{n}$ et en grammes par litre par $\frac{0,67 V}{n}$, n étant le volume effectif de solution sur lequel a porté l'oxydation.

.../...

Des dosages sur des échantillons de concentration connue ont donné des résultats avec une précision moyenne de 1 %.

Le dosage de l'acide malique dans le jus après simple passage sur la résine échangeuse d'anions donne une concentration de 1,1 g/l, soit près de 20 % de la teneur initiale du jus, alors que dans le cas du passage préalable sur résine échangeuse de cations, la concentration après passage sur la résine échangeuse d'anions est de 0,15 g/l en acide malique, soit 2,5 % de la teneur initiale.

Le progrès réalisé est donc appréciable. Cependant nous n'avions pas au laboratoire les données permettant d'étudier pratiquement la rentabilité de ce pré-traitement par la résine échangeuse de cations. Il est à noter toutefois que l'épuisement de la colonne échangeuse de cations est beaucoup moins rapide que celui de la colonne échangeuse d'anions qui peut subir plusieurs cycles avant que la colonne échangeuse de cations ne soit épuisée. En conséquence, l'introduction de cette colonne échangeuse de cations ne ralentirait pas la marche de l'unité en cas de fonctionnement en marche continue.

Dans la suite de notre étude, nous avons donc fait précéder le passage sur la résine échangeuse d'anions par un passage sur résine échangeuse de cations.

.../...

Nous avons d'autre part été rapidement amené à modifier le montage utilisé. En effet nous étions limités pour la hauteur du réservoir de jus par les dimensions du laboratoire . Or la perte de charge occasionnée par le passage à travers les 2 colonnes et les canalisations devient notable. D'autre part, si la résine échangeuse de cations sous forme régénérée occupe son volume maximum, il n'en est pas de même pour la résine échangeuse d'anions dont le gonflement d'une forme à l'autre est beaucoup plus important. En effet la hauteur de résine échangeuse d'anions sous forme OH^- dans la colonne est de 52 cm alors qu'elle est de 65 cm après détassement en faisant passer un peu d'eau à contre courant, lorsque la conductivité du jus après passage sur la résine commence à augmenter, c'est à dire lorsque l'efficacité de la colonne commence à diminuer. Le volume de la résine sous forme OH^- est de 345 cm^3 alors qu'il atteint 435 cm^3 dès son début de saturation.

Ce gonflement est donc de l'ordre de 25 %. Le passage du jus à procurant gêne l'expansion de la résine étant donné la faible section de la colonne utilisée. C'est pourquoi il s'est avéré rapidement que le débit optimum que nous nous étions finalement fixés à 3,5 l/h ne pouvait être maintenu. Nous avons été amené à créer une pression au niveau du réservoir puis à aspirer le jus sortant de la colonne échangeuse d'anions et le débit n'a, malgré tout, pas pu être maintenu.

.../...

Nous avons alors envisagé le passage du jus de pomme à contre courant sur la résine échangeuse d'anions, alors que son passage à procourant sur la résine échangeuse de cations a pu être maintenu puisque la résine se tasse légèrement au fur et à mesure de sa saturation.

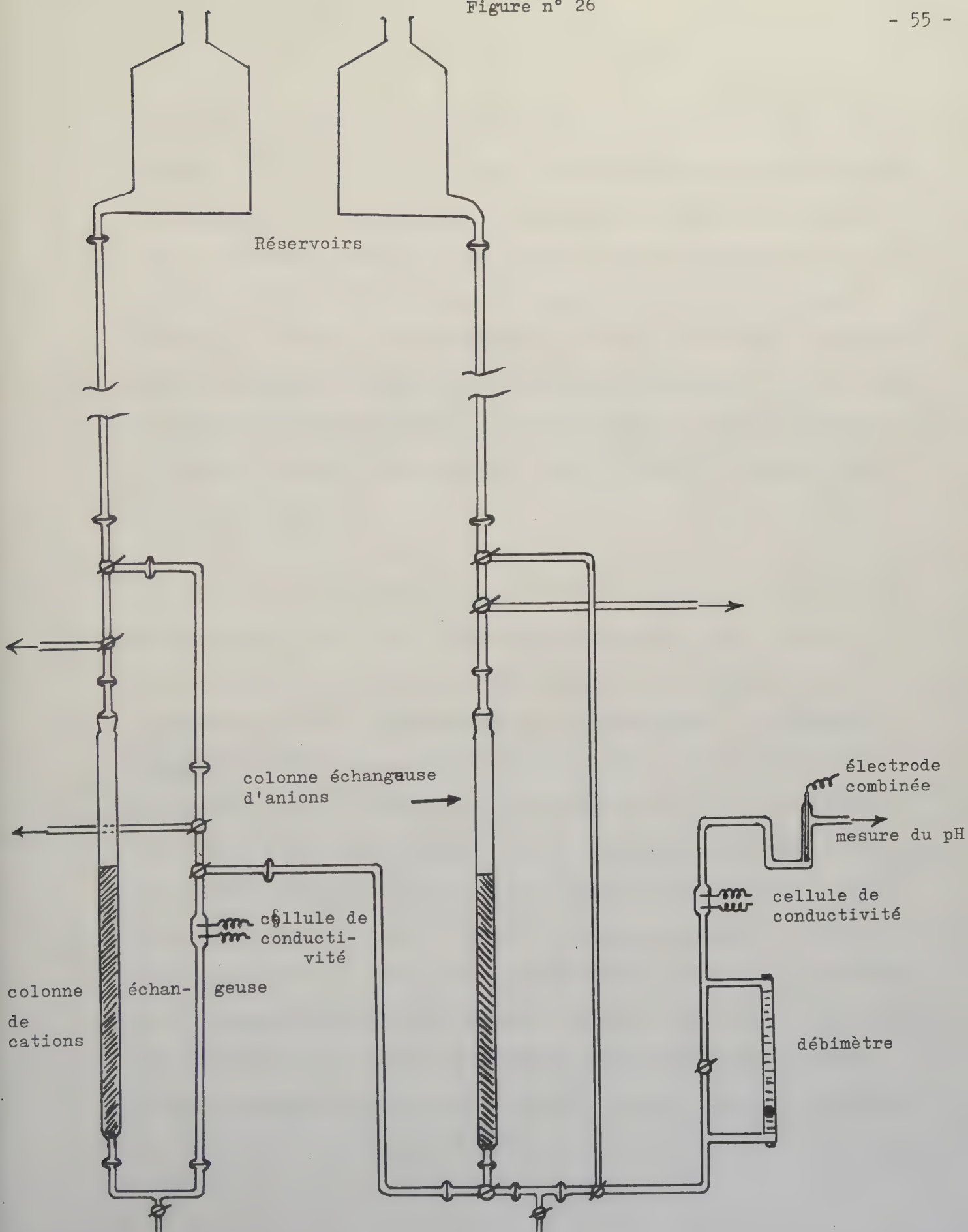
Le montage définitif est alors devenu celui présenté sur la figure n° 26. Les caractéristiques sont identiques à celles des montages précédents. Le débit et la conductivité de l'effluent de la colonne échangeuse d'anions peuvent être mesurés aussi bien à procourant qu'à contre courant.

II - ELUTION EN COLONNE PAR L'AMMONIAQUE 0,1 N

Nous avons d'abord fait subir à la résine échangeuse d'anions plusieurs cycles, comme nous l'avons indiqué lors de la précédente expérience, avant de la régénérer une dernière fois par l'ammoniaque 0,1 N puis de la rincer à l'eau. De même la résine échangeuse de cations est régénérée par l'acide chlorhydrique à 10 % puis rincée à procourant par 1500 cm³ d'eau.

Le jus de pomme est alors passé sur la résine échangeuse de cations à procourant puis sur la résine échangeuse d'anions à contre-courant avec un débit de 3,5 l/h. Le jus après passage sur la résine

.../...



échangeuse de cations a une conductivité qui se stabilise aux alentours de $1525 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ et cette conductivité reste constante pendant toute la durée de l'épuisement de la résine échangeuse d'anions. En effet, nous avons constaté en mesurant de façon discontinue le pH du jus à la sortie du tube échangeur de cations que celui-ci n'était épuisé que lorsque la résine échangeuse d'anions avait déjà subi quatre cycles d'échange. La conductivité du jus après passage sur les 2 colonnes se stabilise aux alentours de $120 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. La circulation du jus sur la résine est poursuivie jusqu'à ce que la conductivité se mette à croître.

Le volume de jus ayant ainsi été mis en contact avec la résine est de 6000 cm^3 . Nous avons noté d'autre part, lors des essais, que si l'on prolongeait le passage du jus au-delà du début d'augmentation de la conductivité, la concentration en acide malique augmentait sensiblement. Ainsi dans la fraction comprise entre 6000 et 7000 cm^3 de jus traité la concentration moyenne en acide malique était de $0,85 \text{ g/l}$, puis dans la fraction comprise entre 7000 et 8000 cm^3 elle passait à $2,6 \text{ g/l}$ soit 45% de la concentration initiale. Nous avons en conséquence veillé à arrêter le passage du jus dans les opérations ultérieures dès que la conductivité augmentait. Pour procéder au rinçage de la résine échangeuse d'anions nous avons tout d'abord vidé la colonne du jus qu'elle contenait pour éviter le mélange de l'eau de rinçage et du jus, ce qui aurait eu pour première conséquence

.../...

d'augmenter le volume d'eau de rinçage. Puis nous avons rincé à contre courant la résine par de l'eau en utilisant le minimum pour obtenir un effluent incolore. Nous avons été amené à prendre ces précautions car, lors d'une première expérience, nous avons constaté que, lors du rinçage, la conductivité de l'effluent augmentait considérablement pour atteindre des valeurs de $1000 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, puis diminuait très lentement, ce qui nous a conduit à penser que ces eaux de lavage devaient contenir une certaine quantité d'acide malique. En effet, bien que l'effluent soit devenu pratiquement incolore, le dosage de l'acide malique indiquait une concentration de l'ordre de 2 à 3 g/l sans rapport avec la concentration due à d'éventuelles traces de jus de pomme. Ce phénomène, comme nous avons déjà eu l'occasion de le signaler précédemment, est dû à la réaction d'hydrolyse de la forme saline d'une résine dont les groupements ont des propriétés de base faible (11), ce qui est le cas de la résine AWB_3 . Il serait possible d'éviter cette hydrolyse en rinçant la résine par l'alcool absolu ou au moins à 95°, mais ce n'est pas envisageable dans le cadre d'une application industrielle. C'est pourquoi nous avons utilisé un minimum d'eau de rinçage. En pratique, il serait même souhaitable de recycler ces eaux de rinçage avec le jus de pomme non traité.

L'élution par l'ammoniaque N/10 est alors entreprise à procourant à la vitesse de 3,5 l/h en suivant l'évolution de la conductivité et du pH de l'effluent qui n'est plus réuni aux eaux de lavage dès que sa conductivité augmente.

.../...

Le débit de 3,5 l/h correspondant à un temps de contact d'environ 2 mn entre l'éluant et la résine, a été choisi arbitrairement puisque nous avons constaté dans la première partie que la progression du taux d'élution variait régulièrement en fonction du temps de contact.

La variation de la conductivité de l'effluent est représentée sur le graphique de la figure n° 27. La conductivité augmente rapidement jusque vers $7300 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pour 500 cm^3 d'effluent recueillis, puis augmente plus lentement jusqu'à $8600 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pour 3200 cm^3 recueillis et enfin elle décroît assez rapidement pour atteindre une valeur de $450 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ vers 7000 cm^3 recueillis, alors que la conductivité de l'ammoniaque N/10 est de $350 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. D'autre part la variation du pH de l'effluent est représentée sur le graphique de la figure n° 28. Le pH de l'effluent, qui est au départ de 3, augmente lentement jusque vers 3000 cm^3 d'effluent recueillis puis brusquement pour atteindre 8,4 pour 3300 cm^3 recueillis et enfin la variation redevient plus lente pour atteindre le pH de 10,4 au bout de 7000 cm^3 recueillis. Nous pouvons remarquer en particulier que l'inflexion se produit autour de pH 7 pour un volume de 3200 cm^3 et correspond exactement au maximum de la courbe de conductivité.

Remarquons d'autre part que l'allure des courbes permet de penser que la mesure de la conductivité semble plus appropriée que celle du pH pour suivre la variation de la concentration en malate d'ammonium dans l'effluent.

.../...

Conductivité de
l'effluent en

$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \times 10^{-6}$

Figure n° 27

- 59 -

Variation de la conductivité de l'effluent en fonction
du volume recueilli lors de l'élution par l'ammoniaque
0,1 N

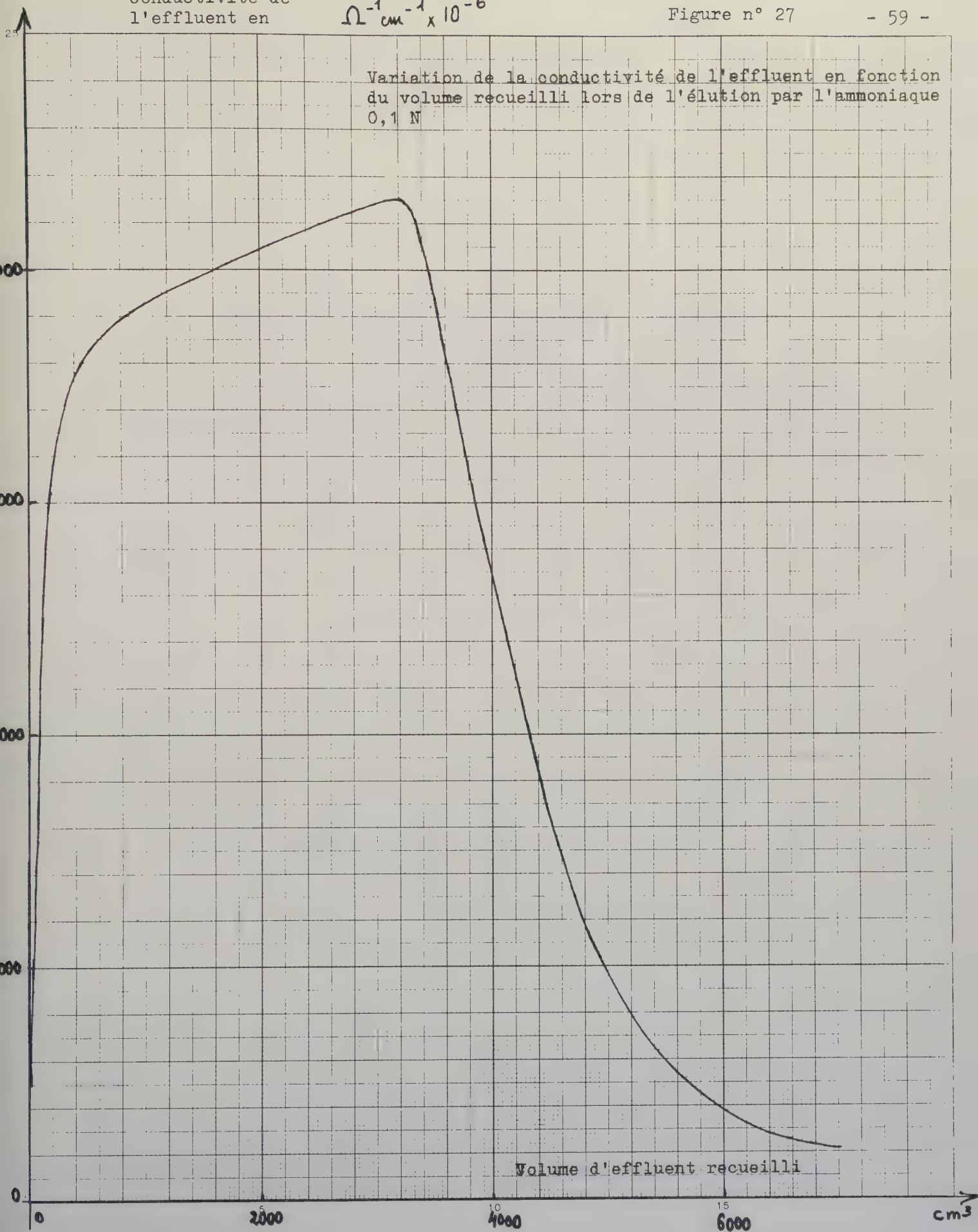
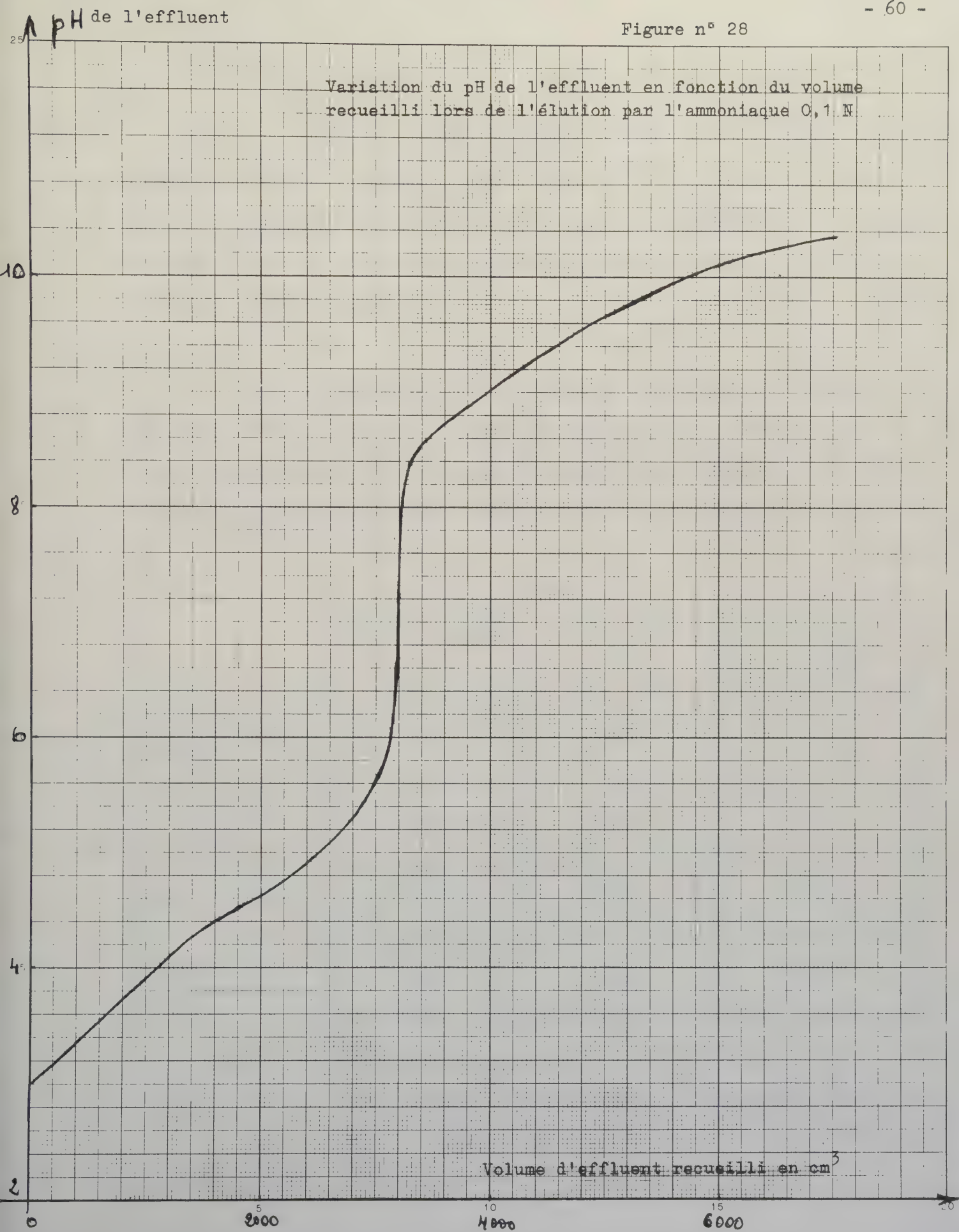


Figure n° 28



Cette expérience étant destinée essentiellement à nous fournir le bilan du cycle complet de fixation et d'élution de l'acide malique, nous avons volontairement poursuivi la régénération de la résine jusqu'à ce que la conductivité de l'effluent se rapproche sensiblement de celle de l'ammoniaque N/10.

Nous avons alors procédé au dosage de l'acide malique par voie chimique sur des échantillons prélevés dans le jus non traité, dans le jus épuisé, dans les eaux de lavage et dans l'effluent de régénération. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

	teneur en acide malique en g/l.	volume traité ou recueilli en cm ³	masse d'acide malique contenue dans la fraction considérée en g.
Jus de pomme non traité	5,78	6000	34,7
Jus de pomme épuisé	0,20 *	6000	1,2
Eaux de lavage	1,40	1000	1,4
Effluent de régénération	4,54	7000	31,8

"* La teneur du jus épuisé est légèrement plus élevée que celle de

" 0,15 g que nous avons obtenue lors des essais préliminaires parce que

.../...

"l'arrêt du passage du jus de pomme est fait avec un léger retard en raison de la position de la cellule de conductivité dans notre montage. Ainsi au moment de l'arrêt, le jus de pomme partiellement épuisé se trouvant au contact de la résine ou entre la résine et la cellule de conductivité est joint au jus épuisé, dans notre expérience, afin d'équilibrer le bilan. Dans l'optique d'une utilisation industrielle, il faudrait recycler cette fraction sur une colonne fraîchement régénérée."

D'autre part le dosage dans un échantillon prélevé lorsque la conductivité de l'effluent de régénération atteint son maximum a révélé une teneur de 6,6 g/l en acide malique.

Ce bilan indique que sur les 34,7 g d'acide malique fournis par le jus, nous en récupérons 34,4 g entre l'élution, le rinçage et le jus épuisé. L'élution est donc complète et permet de récupérer dans l'effluent de régénération 92,5 % de l'acide mis en jeu.

Après avoir rincé la colonne échangeuse d'anions avec 1500 cm³ d'eau, nous avons fait subir un nouveau cycle à cette colonne en l'alimentant avec du jus préalablement passé sur la colonne échangeuse de cations jusqu'à augmentation de la conductivité du jus épuisé. Puis la colonne échangeuse d'anions a été rincée à contre courant avec de l'eau selon la technique précédemment décrite et nous avons de nouveau réalisé la régénération à l'aide d'ammoniaque N/10. La concentration moyenne du jus de pomme était légèrement supérieure à celle de l'expérience précédente. Cependant les courbes de variation du pH aussi bien

que de la conductivité de l'effluent furent sensiblement identiques, de même que le bilan figurant dans le tableau ci-dessous :

	teneur en acide malique en g/l	volume traité ou recueilli en cm ³	masse d'acide malique contenu dans la fraction considérée, en g.
Jus de pomme non traité	6,1	5750	35
Jus de pomme épuisé	0,17	5750	1,0
Eaux de lavage	1,39	1000	1,39
Effluent	4,64	7000	32,8

L'acide malique récupéré dans l'effluent de régénération représente 94 % de l'acide contenu primitivement dans le jus de pomme. En renouvelant plusieurs fois ces expériences, nous avons pu en conclure que le volume de 7000 cm³ d'ammoniaque 0,1 N utilisé pour l'élution permettait une récupération pratiquement totale de l'acide malique retenu et que la capacité de la résine échangeuse d'anions ne se trouvait pas modifiée de façon notable.

.../...

Cependant nous avons arrêté à ce stade notre étude de l'élution par l'ammoniaque N/10. En effet la concentration moyenne de l'effluent de régénération est de l'ordre de 5g/l en acide malique alors que la transformation en malate de calcium, lors de l'étape ultérieure de purification, ne peut se faire avec un bon rendement que si la concentration en malate acide d'ammonium est au minimum de l'ordre de 200 g/l soit environ 175 g/l en acide malique, comme nous le verrons par la suite. Si l'on désire d'ailleurs isoler le malate acide d'ammonium, il est nécessaire de concentrer pratiquement jusqu'à consistance sirupeuse. C'est pourquoi nous avons envisagé l'utilisation d'ammoniaque plus concentrée pour l'élution afin d'obtenir des effluents plus riches en acide malique et de réduire la durée de cette élution.

III - ELUTION EN COLONNE PAR L'AMMONIAQUE 0,75 N

Après avoir régénéré la colonne échangeuse de cations et avoir fait subir plusieurs cycles à la résine échangeuse d'anions avec de l'acide malique N/10 et de l'ammoniaque 0,75 N, en la rinçant finalement par 2000 cm³ d'eau, nous faisons passer le jus de pomme à procourant sur la résine échangeuse de cations, puis à contre courant sur la résine échangeuse d'anions avec un débit de 3,5 l/h jusqu'à ce que la conductivité du jus épuisé augmente. La colonne échangeuse d'anions est alors vidée du jus qu'elle contenait, la retenue de la colonne étant réunie au jus traité, ce qui représente un volume total de 5400 cm³, puis

.../...

nous rinçons à contre courant avec un minimum d'eau jusqu'à ce que l'effluent soit clair. Nous procédons enfin à l'élution par l'ammoniaque 0,75 N à la vitesse de 3,5 l/h en enregistrant la conductivité et le pH de l'effluent à la sortie de la colonne échangeuse d'anions. La variation du pH est représentée sur le graphique de la figure n° 30, celle de la conductivité sur le graphique de la figure n° 31. L'allure générale des courbes enregistrées lors de l'élution par l'ammoniaque 0,1 N est conservée. La conductivité augmente jusqu'à $45 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pour un volume d'effluent recueilli de 750 cm^3 . La régénération de la colonne a été poursuivie jusqu'à ce que le volume total d'effluent recueilli soit de 2250 cm^3 .

L'effluent a été recueilli en plusieurs fractions sur lesquelles nous avons prélevé des échantillons pour y doser l'acide malique.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

.../...

	teneur en acide malique en g/l	volume traité ou recueilli en cm ³	masse d'acide ma- lique contenu dans la fraction considérée, en g
Jus de pomme non traité	6,1	5400	33
Jus de pomme épuisé	0,15	5400	0,8
Eaux de lavage	0,9	350	0,3
Ensemble de l'effluent	13,3	2350	31,25
1ère fraction de l'effluent	30,9	800	24,7
2ème fraction de l'effluent	18,35	300	5,5
3ème fraction de l'effluent	2,7	300	0,8
4ème fraction de l'effluent	0,25	850	0,2
Echantillon pré- levé à la conduc- tivité maximum de l'effluent de régénération	40,8	-	-

.../...

Figure n° 30

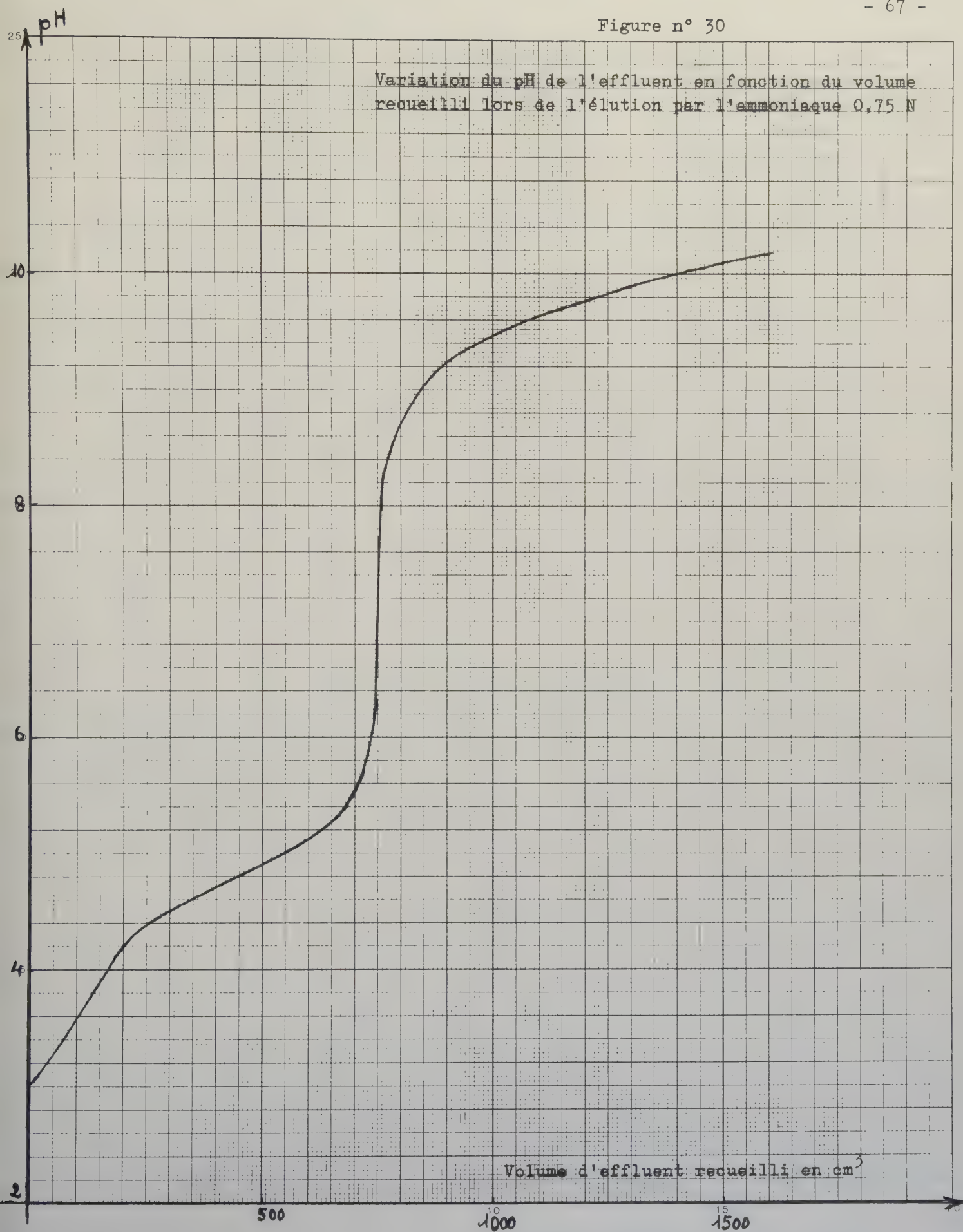
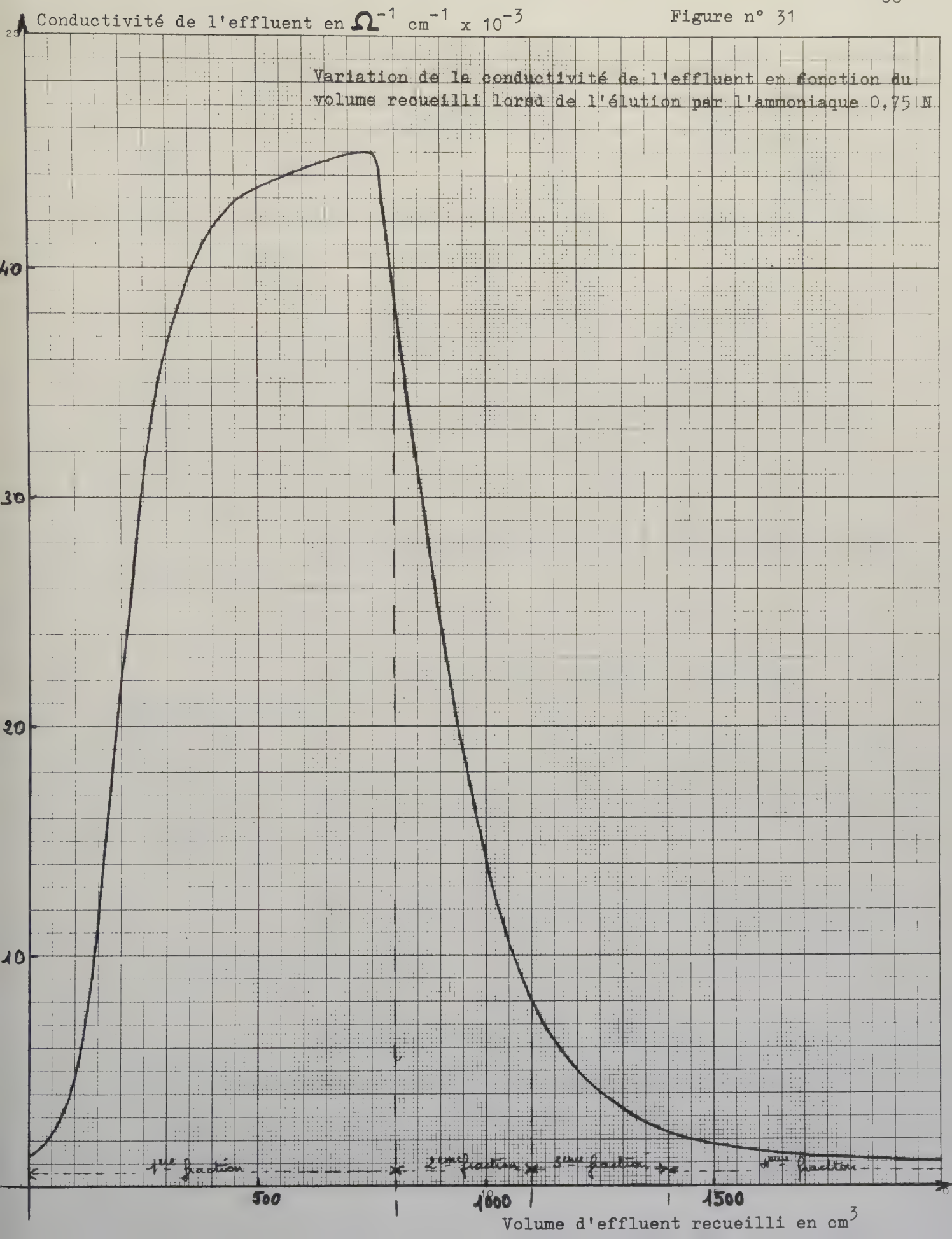


Figure n° 31



Ce bilan nous montre que, sur 33 g d'acide malique contenus dans le jus de pomme, nous en récupérons au total 32,35 g entre l'élution, le rinçage et le jus épuisé, ce qui, compte tenu de la précision du dosage, prouve que l'élution est complète.

Le dosage de l'acide dans le jus épuisé montre que la résine a retenu 97,5 % de l'acide contenu initialement dans le jus et que l'élution a permis de récupérer 95 % de l'acide primitivement contenu dans le jus.

La première fraction de 800 cm³ a permis de récupérer 79 % de l'acide total élué.

La deuxième fraction de 300 cm³ a permis d'en récupérer 17,6 %.

La troisième fraction de 300 cm³ a permis d'en récupérer 2,6 %.

Et enfin la dernière fraction de 850 cm³ n'a permis d'en récupérer que 0,7 %.

L'élution par 1100 cm³ d'ammoniaque 0,75 N permet donc de réaliser l'élution à 96,6 % et de récupérer par conséquent 91 % de

.../...

l'acide contenu dans le jus de pomme. La concentration moyenne en acide malique de l'effluent est alors de 25 g/l. Il serait certainement suffisant dans le cadre d'une application industrielle de limiter l'élution à ce stade et peut être même de l'arrêter plus tôt afin de réaliser une économie d'ammoniaque tout en réduisant la durée de l'opération et en augmentant la concentration moyenne de la solution de malate d'ammonium. Il faut toutefois remarquer que la rentabilité de ce processus est limitée par la diminution de la capacité de la résine lors du cycle ultérieur ; notons que si cette diminution est faible jusqu'à ce que l'on réduise à 1100 cm³ le volume total de l'effluent dans les conditions de notre expérience, elle s'accroît sensiblement lorsque l'on diminue encore ce volume. Remarquons enfin qu'en faisant subir plusieurs cycles à la résine échangeuse d'anions en utilisant l'ammoniaque 0,75 N pour l'élution, nous n'avons pas constaté de diminution sensible de la capacité de la résine.

IV - ELUTION EN COLONNE PAR L'AMMONIAQUE 1,75 N

Toujours dans le but d'augmenter la concentration de la solution de malate d'ammonium et de réduire la durée de l'élution, nous avons reproduit l'expérience suivant le processus précédemment utilisé en éluant par l'ammoniaque 1,75 N.

.../...

Le jus est passé à pro courant sur la colonne échangeuse de cations et à contre courant sur la colonne échangeuse d'anions jusqu'à ce que sa conductivité à la sortie de cette dernière augmente. La colonne échangeuse d'anions, après que le jus en ait été extrait, est rincée à contre courant par le minimum d'eau. L'élution par l'ammoniaque 1,75 N, soit à 3 % en NH_3 , est entreprise à la vitesse de 3,5 l/h. La variation du pH est représentée sur le graphique de la figure n° 32, celle de la conductivité sur le graphique de la figure n° 33. L'inflexion de la courbe du pH et le maximum de conductivité sont obtenus lorsque 400 cm³ d'effluent ont été recueillis. La régénération de la colonne a été poursuivie jusqu'à ce que 1300 cm³ d'effluent aient été recueillis.

Comme dans l'expérience précédente, l'effluent a été recueilli en plusieurs fractions afin d'y doser l'acide malique; un prélèvement a été fait lorsque la conductivité atteint son maximum.

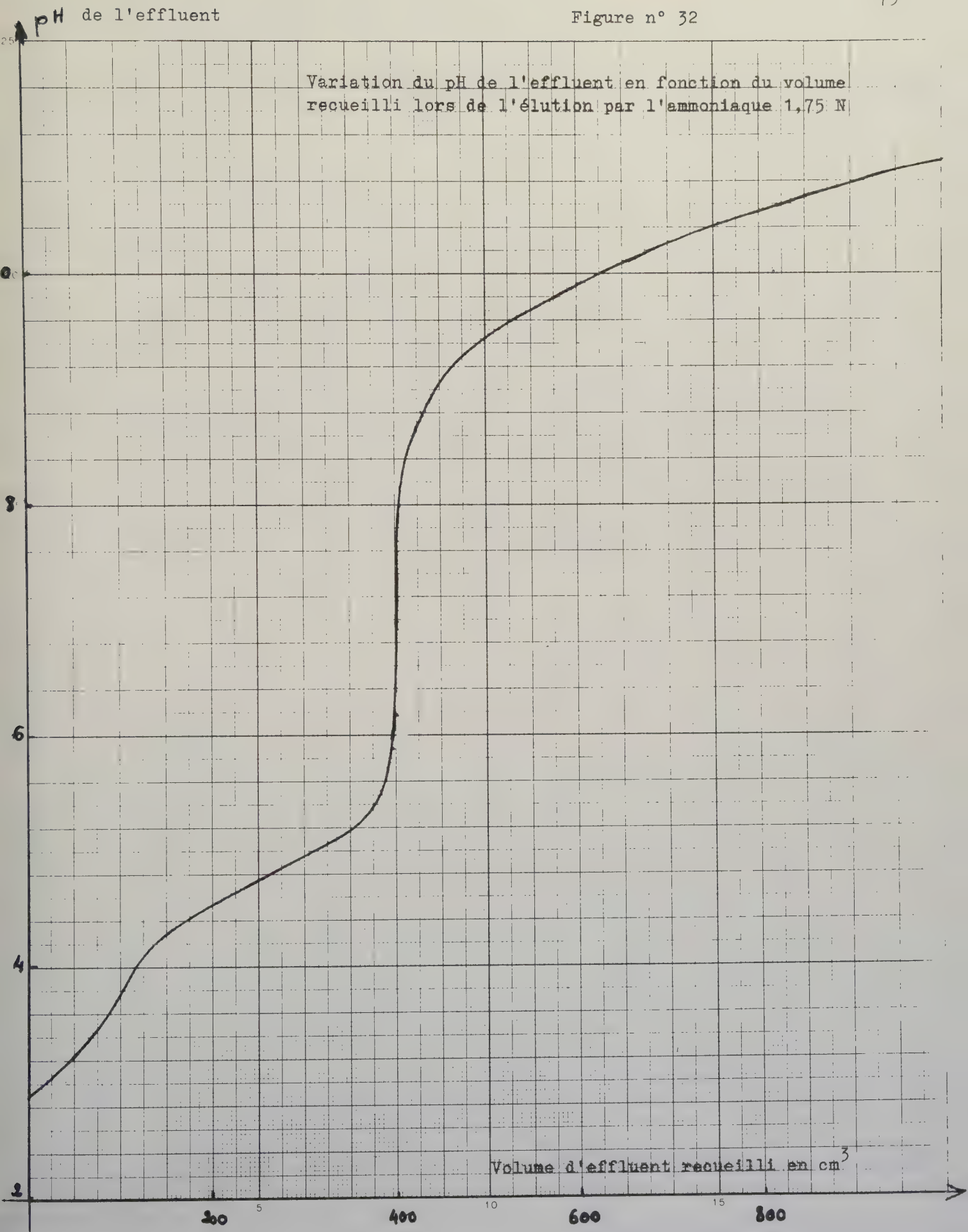
Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

.../...

	teneur en acide malique en g/l	volume traité ou recueilli en cm ³	masse d'acide ma- lique contenu dans la fraction consi- dérée, en g.
Jus de pomme non traité	6,1	5300	32,4
Jus de pomme épuisé	0,3	5300	1,6
Eaux de lavage	0,65	925	0,6
Ensemble de l'effluent	22,5	1300	29,3
1ère fraction de l'effluent	38	400	15,2
2ème fraction de l'effluent	33	400	13,2
3ème fraction de l'effluent	1,6	500	0,8
Prélèvement à con- ductivité maximum de l'effluent de régénération	89,1	-	-

.../...

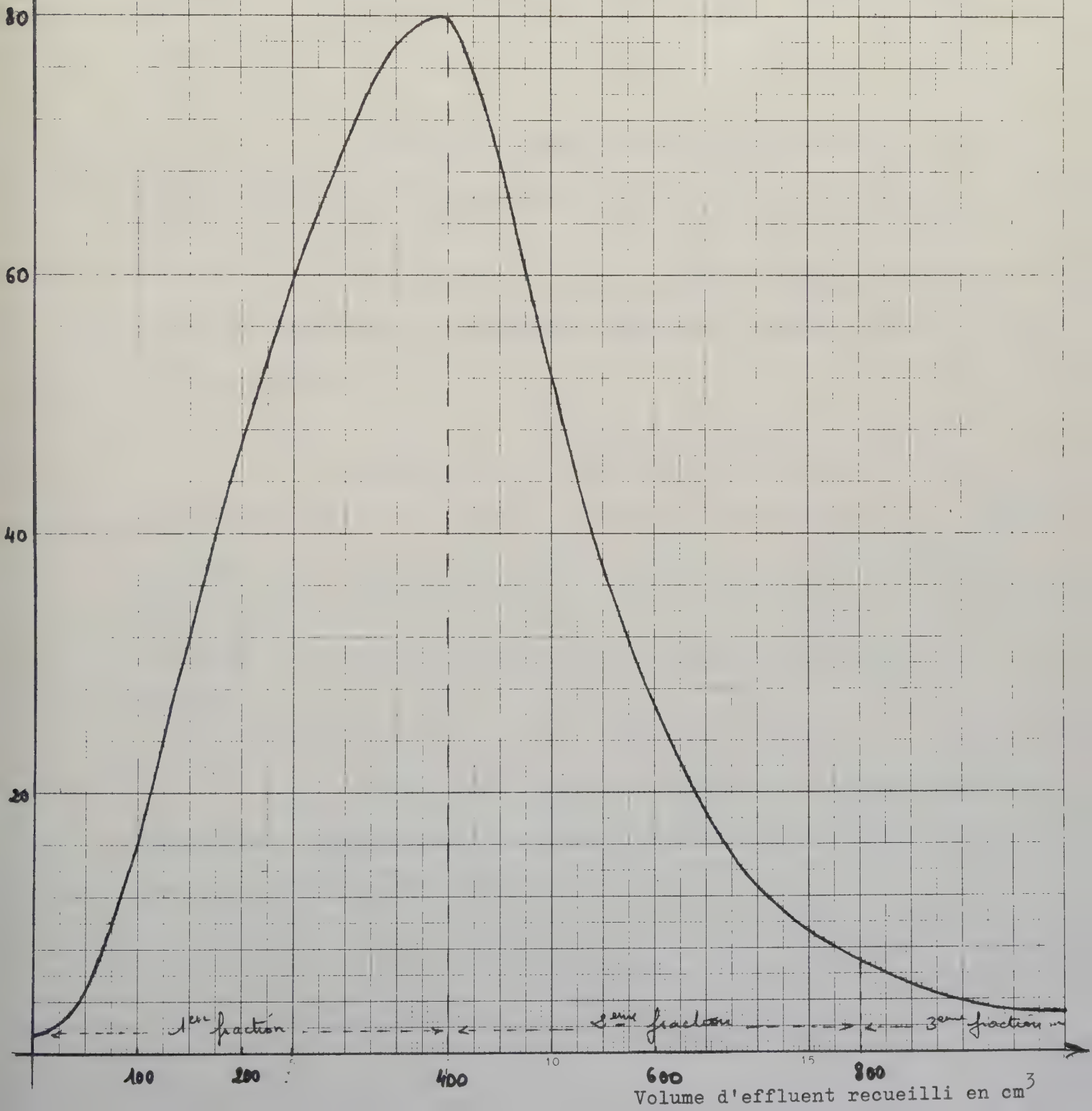
Figure n° 32



Conductivité de l'effluent en $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \times 10^{-3}$

Figure n° 33

Variation de la conductivité de l'effluent en fonction
du volume recueilli lors de l'élution par l'ammoniaque
1,75 N



Dans cette expérience, de nouveau, la récupération de 31,5 g entre l'élution, le rinçage et le jus épuisé à partir des 32,4 g contenus primitivement dans le jus traité nous permet de conclure que, compte tenu de la précision des dosages, l'élution a été complète.

Cette élution a permis de récupérer 90,5 % de l'acide primitivement contenu dans le jus de pomme.

La première fraction de 400 cm³ recueillie jusqu'à ce que la conductivité soit maximum a permis de récupérer 52 % de l'acide élué au total.

La deuxième fraction de 400 cm³ a permis d'en récupérer encore 45 %. Donc l'élution par 800 cm³ d'ammoniaque 1,75 N permet de récupérer 97 % de l'acide retenu par la résine et ce taux d'élution serait certainement suffisant dans le cadre d'une application au stade industriel. La concentration moyenne de l'effluent serait alors de 35,5 g/l.

Notons enfin que la répétition de plusieurs cycles en utilisant l'ammoniaque 1,75 N pour l'élution n'a pas altéré notablement la capacité de la résine.

.../...

V - CONCLUSION

Nous avons pu constater au cours des différents cycles en utilisant l'ammoniaque 0,1 N, 0,75 N ou 1,75 N que nous avons réussi à retenir sur la résine échangeuse d'anions entre 32,5 et 35 g d'acide malique par cycle.

D'autre part, 7 litres d'ammoniaque 0,1 N, soit 700 milliéquivalents suffisent en pratique pour éluer la totalité de l'acide malique retenu par la résine échangeuse d'anions. Or, lors de l'élution par l'ammoniaque 0,75 N, cette élution est réalisée à 96,6 % pour 1100 cm³ de solution ammoniacale, soit 825 meq.; et elle n'est pratiquement complète que pour 1400 cm³ soit 1050 meq. Enfin lors de l'élution par l'ammoniaque 1,75 N, l'élution est réalisée à 97 % pour 800 cm³ d'ammoniaque utilisés, soit 1400 meq.

Nous constatons ainsi que, pour arriver à un taux d'élution équivalent, la consommation en ammoniaque augmente sensiblement lorsque l'on augmente la concentration de l'ammoniaque utilisée pour l'élution.

Cependant, cette augmentation permet d'accroître la concentration du malate d'ammonium. Il faut donc comparer ces deux phénomènes pour choisir la concentration optimum.

.../...

Si l'élution était parfaite, nous devrions aboutir à une concentration maximum de 6,7 g/l en acide malique en éluant par l'ammoniaque 0,1 N, or nous avons trouvé une concentration très proche, de l'ordre de 6,6 g/l.

Avec l'ammoniaque 0,75 N, nous devrions obtenir une concentration maximum de 50 g/l ; nous obtenons en fait une concentration maximum de 41 g/l , soit 82 % de la théorie.

Enfin l'ammoniaque 1,75 N devrait fournir une concentration maximum de 117 g/l, alors que nous avons observé une concentration maximum de 89 g/l, soit 76 % de la théorie.

D'autre part, l'examen de la variation de la conductivité de l'effluent lors de l'élution nous permet d'observer, dans le cas de l'élution par l'ammoniaque 0,1 N, un palier de conductivité maximum qui est déjà plus étroit lors de l'élution par l'ammoniaque 0,75 N et qui disparaît complètement lors de l'élution par l'ammoniaque 1,75 N.

Or, dans l'optique d'une utilisation industrielle de ce procédé, il faut envisager l'élimination ou plutôt le recyclage de la "tête" et de la "queue" de cet effluent pour ne conserver que la partie médiane, et plus le palier est important, plus la concentration moyenne

.../...

de l'effluent est proche de la concentration maximum. En effet, en éluant par l'ammoniaque 0,1 N jusqu'à un taux de l'ordre de 100 %, nous avons atteint une concentration moyenne de 4,6 g/l en acide malique, soit 68 % de la concentration maximum théorique. En éluant par l'ammoniaque 0,75 N jusqu'à un taux de 96,6 %, nous avons atteint une concentration moyenne de 25 g/l en acide malique soit 50 % de la concentration maximum théorique, alors qu'en éluant par l'ammoniaque 1,75 N jusqu'au taux de 97 %, nous avons obtenu une concentration moyenne de 35,5 g/l, soit 30 % seulement de la concentration maximum théorique. D'autre part alors qu'en portant de 0,1 N à 0,75 N la concentration de l'ammoniaque, c'est à dire en multipliant par 7,5 cette concentration, nous avons multiplié par 5,5 la concentration en acide malique de l'effluent, en portant de 0,75 N à 1,75 N la concentration de l'ammoniaque, donc en la multipliant par 2,3, nous n'avons multiplié la concentration en acide malique de l'effluent que par 1,4.

Enfin, la consommation en ammoniaque a augmenté de 20 % pour multiplier la concentration de l'effluent par 5,5, alors que cette consommation a encore augmenté de 33 % pour multiplier la concentration de l'effluent par 1,4.

Notons cependant qu'afin de réduire cette consommation, l'ammoniaque utilisée en excès pour arriver à un taux d'élution raisonnable pourrait être réemployé pour une nouvelle élution en recyclant la

.../...

fraction correspondante d'effluent, après avoir réajusté sa concentration en ammoniacque.

Finalement, en laissant de côté certains aspects économiques que nous ne sommes pas en mesure d'apprécier, en particulier le coût de la consommation d'eau et de la durée de l'élution suivant la concentration de l'ammoniacque utilisée, il semble que cette concentration doive être limitée à 0,75 N.

En conclusion de cette seconde partie de notre étude, nous retiendrons que le jus de pomme doit passer sur une résine échangeuse de cations avant d'être envoyé sur la résine AWB₃ qui en retiendra l'acide malique. Le passage du jus de pomme sur la résine échangeuse d'anions est réalisé à contre courant en contrôlant sa conductivité après échange. Le temps de contact optimum sur la résine est de 2 mn. La colonne échangeuse d'anions est mise hors circuit dès que la conductivité augmente. La capacité de la résine utilisée est alors d'environ 15 volumes de jus de concentration moyenne 6,1 g/l en acide malique par volume de résine sous forme OH⁻, puisque nous avons passé 5300 à 5400 cm³ de jus à 6,1 g/l pour 345 cm³ de résine. La concentration en acide malique du jus traité n'est alors plus que de 0,15 g/l. La capacité en acide malique de la résine est d'environ 31 g pour 345 cm³ soit 90 g d'acide malique par litre de résine. La résine échangeuse d'anions

.../...

est ensuite rincée à contre courant par la quantité juste suffisante d'eau pour que l'effluent soit incolore. Ensuite l'élution par l'ammoniaque 0,75 N est entreprise à procourant, l'effluent n'étant recueilli que lorsque sa conductivité augmente brusquement. L'utilisation de 1100 cm^3 d'ammoniaque 0,75 N pour 345 cm^3 de résine, soit 3,2 litres d'ammoniaque 0,75 N par litre de résine sous forme OH^- , permet d'éluer près de 97 % de l'acide malique retenu tout en fournissant une solution de malate neutre d'ammonium à 25 g/l.

Cependant ces proportions sont certainement susceptibles d'être sensiblement modifiées en fonction de la taille des installations. En particulier l'utilisation à l'échelle industrielle d'un volume plus important de résine permettrait d'élargir la zone de concentration maximum en acide malique de l'effluent de régénération, par rapport aux fractions de "tête" et de "queue", en modifiant de ce fait dans un sens favorable la rentabilité de l'élution par l'ammoniaque 0,75 N, mais aussi, selon toute vraisemblance, celle de l'élution par des solutions plus concentrées. Mais nous n'avons matériellement pas pu au laboratoire confirmer et exploiter cette hypothèse.

Enfin si l'on envisage une utilisation en continu des résines, étant donné que la colonne échangeuse de cations est saturée au bout de plusieurs cycles anions, l'utilisation de 2 colonnes échangeuses de cations serait suffisante, l'une étant régénérée et rincée pendant que

.../...

l'autre serait en contact avec le jus de pomme. D'autre part, en utilisant le même débit pour la fixation et pour l'élution de l'acide malique, étant donné la concentration de l'ammoniaque utilisée, la phase de régénération serait beaucoup plus courte que celle d'épuisement, puisque nous avons noté le passage de 5300 cm^3 de jus alors que la régénération est pratiquement complètement réalisée après passage de 1100 cm^3 d'ammoniaque 0,75 N. Cependant, il faut prévoir les opérations de rinçage, la possibilité de compléter la saturation d'une colonne échangeuse d'anions en la poursuivant au-delà de l'augmentation de la conductivité de l'effluent tout en évitant la rétention d'acide malique dans le jus traité par transfert de l'effluent sur une colonne préalablement régénérée; et enfin, lorsque l'on approche du taux de régénération maximum et qu'une proportion importante de l'ammoniaque n'est pas utilisée, il faut envisager l'utilisation de cet effluent de régénération pour commencer la régénération d'une colonne saturée. Pour ce faire, il est nécessaire d'envisager l'utilisation de 3 colonnes échangeuses d'anions au minimum.



3ème PARTIE

RECUPERATION DE L'ACIDE L-MALIQUE A PARTIR DE L'EFFLUENT DE REGENERATION DE LA COLONNE ECHANGEUSE D'ANIONS

=====

I - PREPARATION DU MALATE NEUTRE DE CALCIUM

Le malate neutre de calcium étant très peu soluble dans l'eau (0,92 g de sel anhydre à 25° pour 100 g de solution) et le chlorure de calcium permettant de le précipiter étant un produit relativement peu coûteux, l'acide malique pourra être précipité sous forme de malate neutre de calcium avant d'être définitivement isolé.

L'effluent de régénération de la colonne échangeuse d'anions est fortement coloré en brun car les colorants du jus de pomme, principalement le tanin oxydé, sont retenus par la résine échangeuse d'anions avec l'acide malique et sont encore élués avec lui. L'effluent, incolore tant que le pH est acide, se colore lorsque l'on passe dans la zone de pH basique.

Nous verrons plus loin que le rendement en malate de calcium n'est maximum que si la concentration de la solution de malate acide d'ammonium atteint 20 %, soit près de 18 % en acide malique.

.../...

Or la concentration moyenne obtenue en éluant par l'ammoniaque 0,75 N est de 2,5 % en acide malique. Au laboratoire la concentration de l'effluent a été opérée sous vide au rotavapor, mais la coloration s'est accentuée dans les mêmes proportions et le traitement par une solution concentrée de chlorure de calcium a fourni un malate de calcium très coloré. Afin de séparer le malate d'ammonium des matières colorantes, nous l'avons isolé sous forme de malate acide d'ammonium, facile à recristalliser dans l'eau chaude ; sa solubilité dans 100 g d'eau est de 28,56 g à 10°, 36,63 g à 20°, 41,72 g à 25° (18).

Nous avons dû pousser la concentration au rotavapor de la solution pratiquement jusqu'à consistance sirupeuse afin de réduire au minimum les pertes dans les eaux mères.

L'effluent brut est d'abord soumis à un traitement au noir animal avant de le concentrer, puis une nouvelle fois avant d'arriver à la consistance sirupeuse. Après avoir ajusté le pH vers 2,5 par addition d'acide nitrique, nous avons observé la cristallisation du malate acide par refroidissement. Après recristallisation dans l'eau bouillante et refroidissement nous isolons le malate acide d'ammonium sous forme de cristaux bien blancs fondant à 161° en accord avec la littérature.

Le malate acide d'ammonium ainsi purifié est ensuite transformé en malate neutre de calcium.

Afin de déterminer les conditions les plus favorables pour la précipitation, nous avons étudié l'influence de la concentration et du pH de la solution de malate d'ammonium sur le rendement.

Pour ce faire, le malate est redissout dans l'eau et une solution aqueuse concentrée de chlorure de calcium à 40 % lui est ajoutée lentement en agitant. Afin d'obtenir la précipitation la plus complète possible, on utilise un excès de 10 % en chlorure de calcium par rapport à la quantité théoriquement nécessaire.

La cristallisation ne se produit pas immédiatement.

La solution est laissée au repos pendant plusieurs heures, le malate de calcium se sépare sous forme de grosses masses cristallines très compactes difficiles à sortir du récipient et qu'il faudra broyer pour réaliser l'étape suivante. Par contre, si l'on provoque la cristallisation en frottant les parois et en agitant pendant quelques minutes après le début de précipitation, on évite cet inconvénient et l'on obtient une suspension de malate de calcium.

De toutes façons, il est nécessaire de laisser reposer la solution pendant 24 h afin de compléter la précipitation. On filtre ensuite le malate de calcium sur verre fritté de porosité moyenne.

.../...

Le précipité est séché à température ordinaire jusqu'à poids constant ; le dosage du calcium indique que le malate est ainsi obtenu sous forme de trihydrate. Le dosage du carbone et de l'hydrogène par microanalyse confirme ce résultat :

	C %	H %
calculé :	21,24	4,42
trouvé :	21,34	4,18

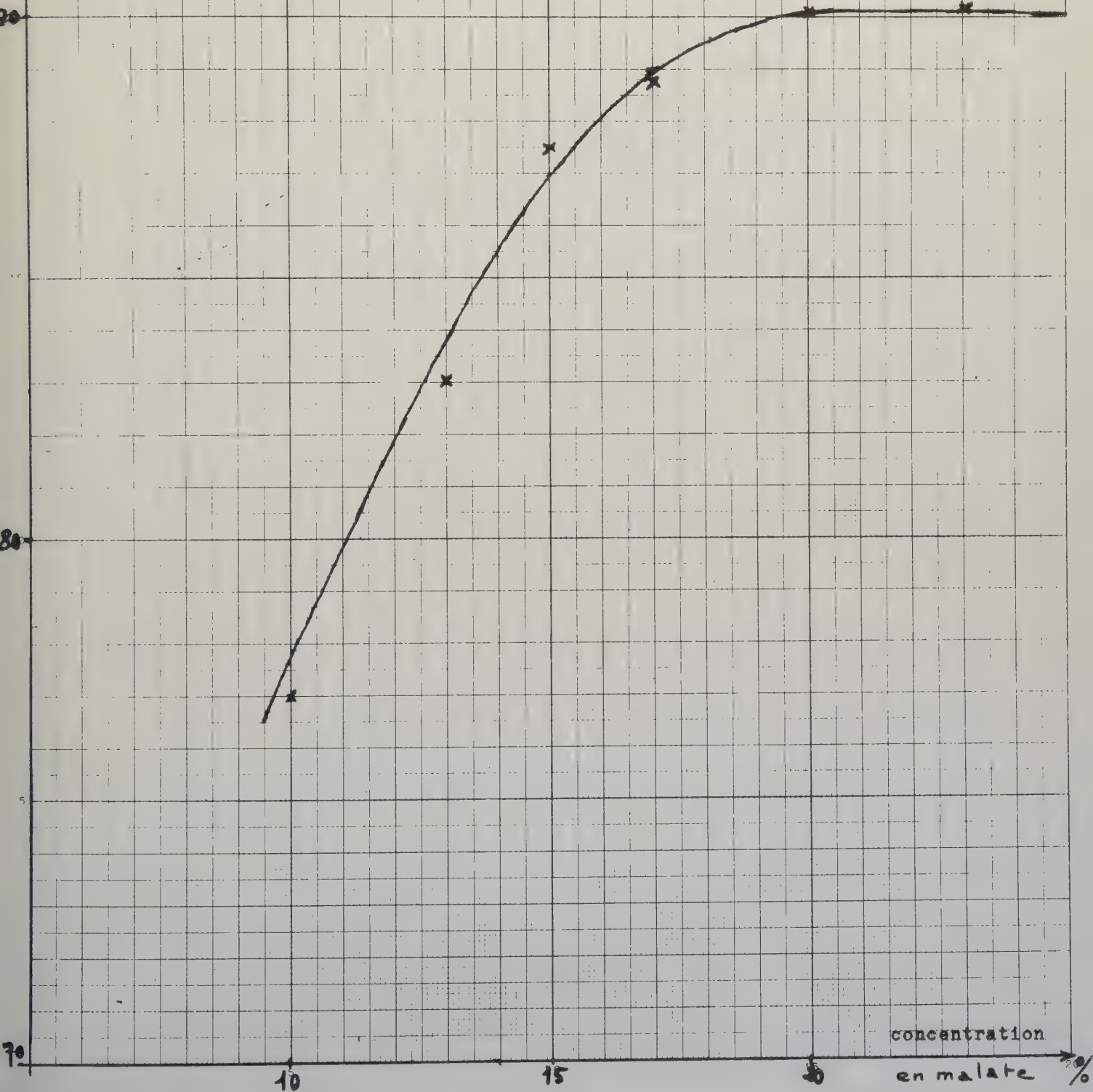
La courbe de la figure n° 34 montre l'effet de la concentration en malate acide d'ammonium sur le rendement en malate de calcium lorsque le pH de la solution a été préalablement ajusté à 7. On constate qu'à partir d'une concentration de 20 % en malate acide d'ammonium le rendement arrive à un maximum de 90 %.

La courbe de la figure n° 35 montre l'influence du pH de la solution de malate d'ammonium à 20 %, avant d'avoir ajouté le chlorure de calcium, sur le rendement en malate de calcium. Le pH, qui est primitivement de 3,4, est augmenté en ajoutant de l'ammoniaque concentrée à la solution de malate acide d'ammonium en ajustant ensuite la concentration à 20 %. Le rendement maximum de 90 % est obtenu à pH 7.

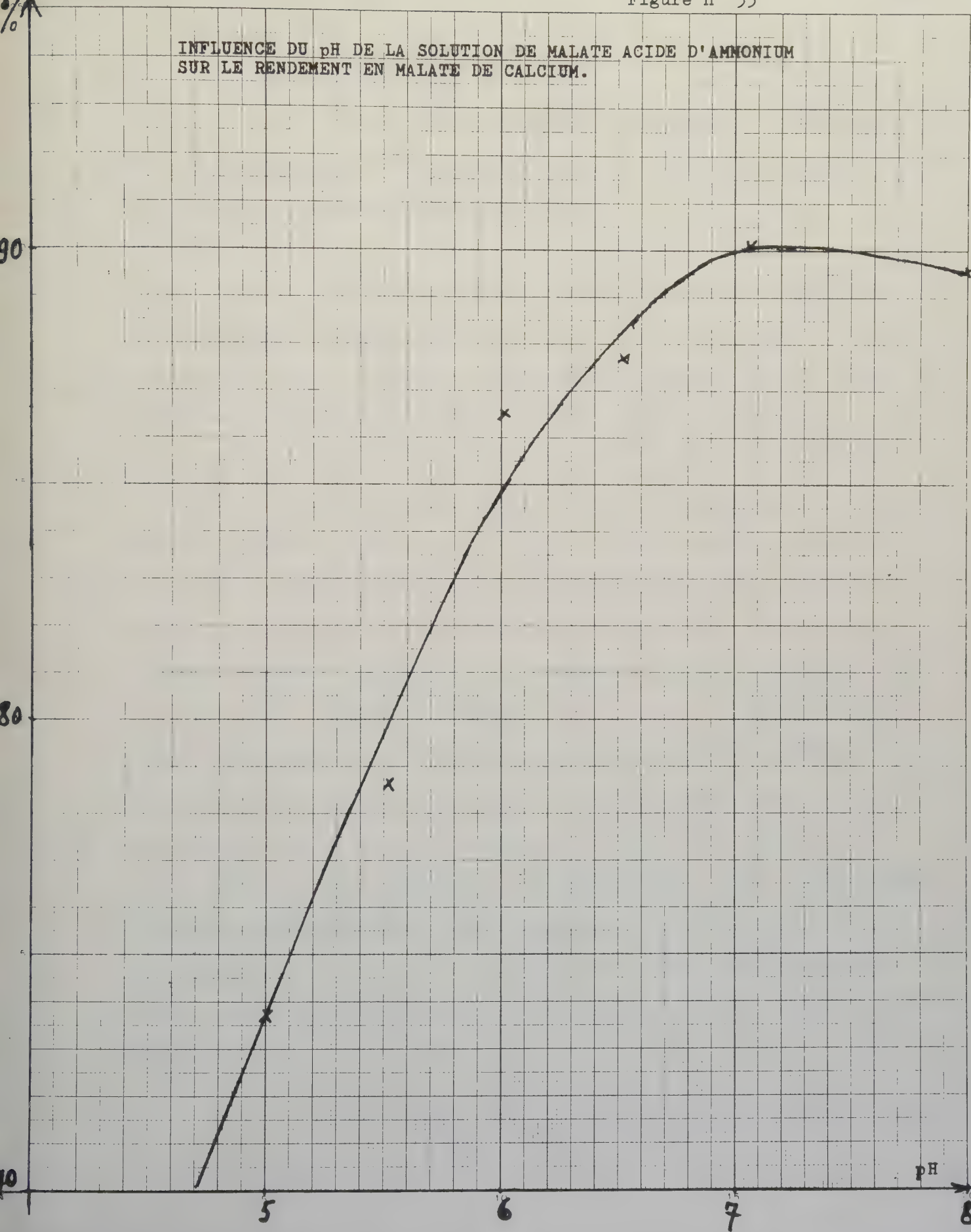
Il en est de même pour des solutions plus ou moins concentrées en malate d'ammonium, le maximum de rendement étant toujours atteint à pH 7.

.../...

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE LA SOLUTION DE
MALATE ACIDE D'AMMONIUM SUR LE RENDEMENT EN
MALATE DE CALCIUM



INFLUENCE DU pH DE LA SOLUTION DE MALATE ACIDE D'AMMONIUM
SUR LE RENDEMENT EN MALATE DE CALCIUM.



D'autre part des pertes importantes se produisent lors de la cristallisation du malate acide d'ammonium en raison de sa solubilité relativement élevée dans l'eau.

Afin d'éviter ces pertes, nous avons envisagé la précipitation du malate neutre de calcium directement à partir de la solution de malate d'ammonium provenant de la régénération de la résine échangeuse d'anions, sans isoler le malate acide d'ammonium.

L'effluent, après avoir subi un traitement au noir animal, a été concentré sous vide à l'aide du rotavapor jusqu'à la concentration en acide malique de 17,5 % correspondant aux 20 % en malate acide d'ammonium. Etant donné qu'en éluant par l'ammoniaque 0,75 N nous avons obtenu un effluent contenant 25 g/l d'acide malique, il a donc fallu réduire cet effluent au 1/7 de son volume initial ; notons qu'il serait sans doute possible d'augmenter la concentration de l'effluent de régénération de la résine échangeuse d'anions en le réutilisant lors d'une autre régénération après avoir réajusté sa teneur en ammoniaque. Cependant cette augmentation de la concentration ne serait certainement pas proportionnelle au nombre de recyclages et d'autre part la concentration des matières colorées dans l'effluent augmenterait dans les mêmes proportions nécessitant plusieurs traitements au noir.

.../...

Après concentration, la solution de malate d'ammonium est encore traitée au noir animal afin de la décolorer de nouveau. Le pH est ensuite ajusté à 7. Nous ajoutons alors la quantité calculée de solution aqueuse de chlorure de calcium à 40 %, puis nous provoquons la cristallisation et laissons reposer la solution 24 heures pour compléter la précipitation.

Le précipité est filtré puis séché à la température ambiante. Le rendement maximum que nous avons obtenu à partir du malate acide d'ammonium purifié est pratiquement atteint, puisqu'il est maintenant de 89 %.

II - LIBERATION DE L'ACIDE L-MALIQUE DE SON SEL DE CALCIUM

Cette dernière étape est réalisée en traitant le malate de calcium par l'acide sulfurique concentré.

Pour ce faire, le malate de calcium séché est pulvérisé puis mis en suspension dans environ 2 fois son poids d'eau. Le séchage du malate de calcium est évidemment inutile. Nous l'avons simplement réalisé pour établir le rendement de la réaction. La quantité calculée d'acide sulfurique concentré est ajoutée lentement en agitant.

.../...

L'agitation est poursuivie pendant quelques heures. En fait, une quantité d'acide sulfurique légèrement inférieure à la quantité théoriquement nécessaire est ajoutée de façon à éviter de retrouver de l'acide sulfurique libre en solution, ce qui gênerait considérablement la cristallisation ultérieure de l'acide malique. A la suite de cette opération, le sulfate de calcium précipité est éliminé par filtration et lavé à l'eau. La solution aqueuse d'acide malique et les eaux de lavage du sulfate de calcium réunis sont concentrées par évaporation de l'eau à 40° sous le vide de la trompe à l'aide d'un rotavapor ; avant d'arriver à la consistance sirupeuse, la solution est filtrée encore une fois pour éliminer les traces de sulfate de calcium précipité de nouveau au cours de la concentration.

Cette concentration est ensuite poursuivie jusqu'à son maximum; nous avons alors noté l'apparition des premiers germes de cristallisation.

La masse visqueuse est ensuite placée à 40° dans une étuve sous le vide de la trompe à eau pendant 6 heures puis sur anhydride phosphorique dans un dessiccateur sous vide pendant plusieurs jours. Nous avons ainsi obtenu l'acide malique libre sous la forme d'une masse solide blanche que nous avons réduite en poudre mais qui était très hygroscopique et qui fondait à 96°.

.../...

Le rendement de cette dernière étape est de 95,5 %, ce qui nous mène à un rendement final de 84,5 % par rapport à l'acide malique contenu dans l'effluent.

Après recristallisation dans l'éther sulfurique anhydre, le point de fusion de l'acide l-malique est de 101°, résultat en accord avec la littérature. Le point de fusion du mélange avec un échantillon authentique est de 101°.

Analyse	:	calculé	C% 35,83	H% 4,51
		trouvé	36,01	4,63

L'opération de séchage de l'acide malique étant très longue, nous avons effectué un essai de cristallisation de l'acide malique dans l'éther sulfurique anhydre directement après la concentration au rotavapor. Nous avons encore obtenu un point de fusion de 101° et la microanalyse fournit les pourcentages suivants : C = 36,28 % et H = 4,55 %.

Nous avons d'autre part voulu mettre en évidence l'activité optique de l'acide l-malique ainsi préparé.

Le pouvoir rotatoire de l'acide l-malique étant trop faible, nous avons reproduit l'expérience de Gernez (14) en exaltant son pouvoir rotatoire par complexation avec le molybdate d'ammonium.

En prenant une quantité fixe d'acide l-malique et en ajoutant des quantités croissantes de molybdate d'ammonium, on observe d'abord des rotations à gauche puis une inversion de l'angle de rotation pour atteindre des angles de rotation à droite beaucoup plus grands.

Le polarimètre que nous avons utilisé est un polarimètre Laurent, muni d'une lampe à vapeur de sodium ; les mesures ont été faites dans des tubes de 10 cm.

En mélangeant 1,117 g d'acide l-malique et 3,80 g de molybdate d'ammonium cristallisé avec 4 molécules d'eau et en complétant jusqu'à 12 cm³ par l'eau distillée, Gernez a observé un angle de rotation pour la raie D de + 71°8 sous une longueur de 10,57 cm, ce qui correspond à +67°9 sous 10 cm.

Dans ces conditions, nous avons observé un angle de rotation de + 60° avec l'acide l-malique après recristallisation dans l'éther, alors que l'angle de rotation observé avec un échantillon d'acide l-malique authentique est de 63°.

Au lieu de passer par l'intermédiaire du malate de calcium nous avons tenté la récupération de l'acide l-malique à partir de la solution de malate d'ammonium traitée au noir animal en précipitant le malate de plomb par l'acétate de plomb, puis en le décomposant

par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de plomb ainsi précipité a été séparé par filtration puis lavé à l'eau. L'acide malique ainsi libéré a été récupéré à partir de la solution et des eaux de lavage du sulfure de plomb par le procédé que nous avons déjà utilisé précédemment. Après séchage au dessiccateur sous vide, le rendement maximum obtenu a été de 75 % alors que nous avons obtenu un rendement de près de 85 % en utilisant le malate de calcium comme stade intermédiaire. De plus l'utilisation de l'acétate de plomb et de l'hydrogène sulfuré s'avèrerait certainement beaucoup plus délicate et plus coûteuse que celle du chlorure de calcium et de l'acide sulfurique.



C O N C L U S I O N

=====

De l'étude que nous venons de décrire, il est possible d'envisager l'extraction de l'acide l-malique du jus de pomme par le procédé suivant.

Le jus de pomme est passé sur résine échangeuse de cations CS puis sur résine échangeuse d'anions AWB₃ afin d'y retenir l'acide l-malique.

L'élution est ensuite réalisée par l'ammoniaque 0,75 N. Nous avons ainsi récupéré au laboratoire l'acide l-malique du jus de pomme sous forme de malate d'ammonium en solution avec un rendement de 91 %. Ce rendement pourrait d'ailleurs être amélioré en utilisant des unités de production à l'échelle industrielle.

Après avoir traité au noir l'effluent de régénération de la résine échangeuse d'anions et concentré sous vide celui-ci jusqu'à une teneur de 175 g/l en acide malique, le malate neutre de calcium est précipité par le chlorure de calcium à pH 7. Enfin l'acide

.../...

malique est libéré de son sel de calcium par l'acide sulfurique. Après isolement du sulfate de calcium, la solution est concentrée puis séchée sous vide et cristallisée dans l'éther sulfurique anhydre.

Ce procédé nous a permis d'obtenir au laboratoire un rendement global en acide l-malique de 77 %. En travaillant à l'échelle industrielle sur des quantités beaucoup plus importantes, ce rendement est susceptible d'être augmenté sensiblement.



B I B L I O G R A P H I E

=====

- (1) Anonyme - Food Process Packaging (1965) 26 (1), 101 -
- (2) Anonyme - Food Eng. (1965) 37 (10), 101 -
- (3) Anonyme - Manufacturing Chemist Aerosol News (1964) 35 (12), 56 -
- (4) K. KAKUO, S. FUKUI, M. MISAWA - J. Gén. Appl. Microbiol. (1960) 6 (2), 108
- (5) W.D. BIGELOW et P.B. DUMBAR - Ind. Eng. Chem. (1917) 2, 762-7 -
- (6) R.E. BUCK et H.A. MOTTERN - Ind. Eng. Chem. (1945) 37, 635-9 -
- (7) R.E. BUCK et H.A. MOTTERN - Ind. Eng. Chem. (1947) 39, 1087-1090 -
- (8) J. RAFFARD - D.E.S. CAEN 1952 -
- (9) Y. GRAFF et J. RAFFARD - C.R. Ac. Sc. (1953) 236 (10) 1048 -
- (10) E. SELEGNY - Thèse PARIS 1956 -
- (11) AUSTERWEIL - L'échange d'ions et les échangeurs - Gauthier Villars
PARIS (1955) p. 154 -
- (12) PEYNAUD - Annal. des Falsifications (1938) 31, 332 -
- (13) Casas Lucas et Arnedo Rodriguez - Cuaderno 12 del departamento de fermentaciones industriales del patronato "Juan de la Cierva", p. 437 - (1958)
- (14) GERNEZ - C.R. Ac. Sc. (1899) 109, 151 -
- (15) J.R. DUDLEY U.S.P. 2.467.523 (1949) Apr. 19 -
- (16) D. ONGARO - IXème Cong. Int. Ind. Agr. Rome (1959) Communic. T.P. 4
- (17) SCANDURA et GRASSO - Riv. Vit. Enol. (1950) 3, 177-80 -
- (18) TIMMERMANS, DUMONT - Bull. Soc. Chim. Belg. (1931) 40, 694, 699, 702 -

° ° °
° °
°

